Tome 51 N° 10 Octobre 1954

Revue mensuelle

JOURNAL DE CHIMIE PHYSIQUE ET DE PHYSICO-CHIMIE BIOLOGIQUE

SOMMAIRE

	Pages
K. F. Bonhoeffer. — Modèles physico-chimiques de l'excitation nerveuse	521
Arno K. Schulz. — Sur les relations entre la dispersion de la vitesse du son, la chaleur spécifique, la densité et la conductivité thermique de la glycérine surfondue et cristallisée	531
Bernard Persoz et Henri L. Rosano. — Sur le degré d'association des micelles de savon	535
Sylvanie Guinand et Jacques Tonnelat. — Sur l'étude expérimentale des solutions macromoléculaires par la diffusion de la lumière. III. La mesure expérimentale du rapport de RAYLEIGH. Application au benzène	540
O. Chalvet, R. Daudel, M. Pagès, M. Roux, N. P. Buu-Hoï et R. Royer. — Etude théorique et expérimentale des relations entre le pouvoir cancérigène et les propriétés physico-chimiques des dérivés méthylés des benzacridines angulaires. I. Répartition des charges, force basique et pouvoir cancérigène	549
Hélène Brion, Raymond Daudel et Simone Odiot. — Théorie de la localisabilité des corpuscules. IV. Emploi de la notion de loge dans l'étude des liaisons chimiques	554
Sydney Leach. — Le spectre d'émission du benzène	557
Josiane Serre. — Recherches théoriques sur les composés acétyléniques. II. L'étude du diacétylène par la méthode du champ moléculaire self-consistent	569
D. G. Tuck et M. Haissinsky. — Echanges isotopiques entre le sélénium et les ions polyséléniures et autodiffusion dans le sélénium	578
M. Haïssinsky et A. Coche. — Réductions anodiques par électrolyse par étincelle. I. Observations qualitatives	582
Jean Guastalla. — Contribution à l'étude du mouillage. II. Technique tensiométrique	583
H. Chateau. — Déterminations précises des potentiels de références données par les électrodes au calomel entre 5 et 70° C.	590
Antonino Fava et Gastone Pajaro. — Cinétique de l'échange isotopique thiosulfate-trithionate	594
Mlle Mavridès. — Etude quantitative de l'isohémagglutination des hématies du groupe A	600
André Bassompierre. — Évaluation d'intégrales relatives à la structure électronique de HCN	614
Mme M. Corval et M. R. Viallard. — Observations sur la réaction de réduction catalysée de l'oxyde de carbone par l'hydrogène	619
André Bernanose et Fanny Michon. — Électroluminescence organique et phosphorescence	622
Bibliographie	624

PUBLICATION DE LA
SOCIÉTÉ DE CHIMIE PHYSIQUE
Direction, Administration
Ecole nationale supérieure de Chimie, 11, rue Pierre-Curie, Paris
Revue publiée avec le concours du Centre National de la Recherche Scientifique

JOURNAL DE CHIMIE PHYSIQUE

Publication mensuelle (10 livraisons par an).

Directeur : René Audubert

Rédacteur en chef : Georges Kersaint

PRIX DE L'ABONNEMENT 1954

(Frais d'envoi compris)

France .... 4.000 francs
Étranger .... 5.000 francs

Pour les membres de la Société de Chimie Physique

(Cotisation et frais d'envoi compris).

France .... 3.000 francs
Étranger .... 4.000 francs

Librairies :

Les abonnements pris par les librairies ne sont acceptés qu'aux prix de Frs : 4.000 pour la France et Frs : 5.000 pour l'Étranger.

Rédaction :

M. G. KERSAINT, École Normale Supérieure, 45, rue d'Ulm, Paris, 5e. Tél. : ODÉ. 81-95.

Règlements :

A l'ordre du Trésorier de la Société de Chimie Physique, École nationale supérieure de Chimie, 11, rue Pierre-Curie, Paris, 5e. Compte chèques postaux, Paris, N° 61-31.

Agent exclusif pour les U. S. A. et le Canada :

STECHERT-HAFNER Inc., 31 East 10th Street, New-York 3. N. Y.

SOCIÉTÉ DE CHIMIE PHYSIQUE

(Fondée en 1908)

Admission. — Pour être membre de la Société, il suffit d'être présenté par deux membres. L'élection a lieu dans la séance qui suit celle de la présentation.

Les cotisations doivent être adressées au Trésorier de la Société de Chimie physique.

École nationale supérieure de Chimie, 11, rue Pierre-Curie, Paris, 5e

Compte chèques postaux 61-31

COMPOSITION DU BUREAU ET DU CONSEIL
DE LA
SOCIÉTÉ DE CHIMIE PHYSIQUE
POUR L'ANNÉE 1954-1955

Président	M. P. LAFFITTE
Vice-Président	M. R. LUCAS
Secrétaire Général	M. G. EMSCHWILLER
Trésorier	M. M. CHATELET
Secrétaire-Adjoint	M. A. SAINT MAXEN

MEMBRES DU CONSEIL

MM. G. CHAMPETIER	Mlle Y. CAUCHOIS	MM. G. ALLARD
J. GIVAUDON	MM. J. CATHALA	J. CHEDIN
J. GUASTALLA	M. HAISSINSKY	P. GIRARD
R. LATARJET	Y. ROCARD	M. MAGAT
G. VALENSI	J. WYART	C. SADRON

ANCIENS PRÉSIDENTS

MM. DE BROGLIE, A. MAYER, C. MAUGUIN, J. DUCLAUX, E. DARMOIS, R. DUBRISAY, R. WURMSER, E. BAUER, M. DELÉPINE, F. JOLIOT, E. FAURÉ-FREMIET, J. TRÉFOUEL, P. JOB, R. AUDUBERT, M. ABRIBAT, A. DOGNON.

ANCIENS PRÉSIDENTS DÉCÉDÉS

MM. J. PERRIN, G. URBAIN, P. LANGEVIN, A. HALLER, A. COTTON, V. HENRI, G. DARZENS, H. MOUTON, L. LAPICQUE, C. MOUREU, A. JOB, H. COPAUX, P. JOLIBOIS.

Les réunions de la Société de Chimie Physique ont lieu les 2e et 4e mercredis de chaque mois, pendant la durée de l'année universitaire, à 17 heures, dans l'Amphithéâtre du Laboratoire de Chimie Physique de la Faculté des Sciences, 11, rue Pierre-Curie, Paris (Ve). Les communications y sont toujours suivies de discussions. Il est fait appel pour des conférences à des Savants et Professeurs de province et de l'étranger.

La correspondance intéressant la Société doit être adressée au Secrétaire Général, G. EMSCHWILLER, Ecole de Physique et de Chimie, 10, rue Vauquelin, Paris (Ve).

RÉUNION DE 1955
DE LA SOCIÉTÉ DE CHIMIE PHYSIQUE

La cinquième réunion annuelle de la Société de Chimie Physique se tiendra à Paris du 31 mai au 3 juin 1955 ; elle sera consacrée à une discussion sur le sujet suivant :

Actions chimiques des radiations ionisantes sur les liquides

Les titres des communications présentées devront être envoyés avec un court résumé, avant le 15 décembre 1954, et les textes des mémoires remis avant le 28 février 1955, afin de pouvoir être distribués d'avance aux participants.

Pour tous renseignements et pour la correspondance, s'adresser au Secrétaire Général de la Société de Chimie Physique, Professeur G. EMSCHWILLER. Ecole Supérieure de Physique et de Chimie, 10, rue Vauquelin, Paris (5e).

SOCIÉTÉ ALLEMANDE DE PHOTOGRAPHIE

CONFÉRENCE INTERNATIONALE DE PHOTOGRAPHIE SCIENTIFIQUE

La Deutsche Gesellschatf für Photographie fait connaître qu'elle se propose d'organiser à Cologne, du 3 au 6 septembre 1956, une Conférence Internationale de Photographie scientifique. Toutes personnes s'intéressant à la photographie et à ses bases scientifiques sont invitées à participer à cette Conférence et à y présenter des communications.

La Conférence a pour objet l'étude des problèmes scientifiques de la photographie. La photographie appliquée ne sera considérée que dans la mesure où elle est employée à la solution de problèmes scientifiques. Il n'est pas prévu de considérer celles des applications de la photographie, telles que la radiographie ou les industries de reproduction auxquelles sont consacrés des groupements spécialisés.

La Conférence comprendra les sections suivantes :

A. *Le phénomène photographique primaire et sa sensibilisation.*

Photochimie des halogénures d'argent, sensibilisation optique et chimique ; théorie de l'image latente ; liants ; procédés photographiques n'employant pas d'halogénures d'argent...

B. *Traitement des couches photographiques.*

Développement (en noir et blanc et en couleurs) ; fixage ; blanchiment ; virages, etc...

C. *Propriétés des couches photographiques.*

Sensitométrie ; densitométrie ; mesures de granularité ; pouvoir résolvant ; netteté...

D. *Optique et éclairage.*

Optique photographique et photométrie ; optique physiologique et colorimétrie ; sources de lumière pour photographie ; photographie stéréoscopique, etc...

Outre les séances de travail des excursions et des réceptions sont prévues. On s'attachera à ce qu'il reste assez de temps pour les discussions et pour les réunions en petits groupes permettant des prises de contact personnelles entre collègues.

Les langues admises sont l'allemand, l'anglais et le français.

Toutes personnes s'intéressant à la Conférence sont priéesd'indiquer leur adresse à la Deutsche Gesellschaft für Photographie, 48/54 Hohenstaufenring, Köln. Elles recevront personnellement, par la suite, toutes informations sur la Conférence.

MODÈLES PHYSICO-CHIMIQUES DE L'EXCITATION NERVEUSE

par le Professeur Docteur K. F. BONHOEFFER

Max-Planck Institut für physikalische Chemie, Gottingen
(Conférence donnée devant la Société de Chimie physique le 7 avril 1954)

Je n'ai accepté qu'avec une certaine hésitation de traiter devant vous le sujet qu'on m'a demandé : « Les Modèles physico-chimiques de l'Excitation nerveuse ». Je connais, en effet, l'importance traditionnelle qu'on attache aux études de physiologie nerveuse à Paris, et, en particulier, dans votre Université. L'influence du grand LAPICQUE s'est répandue par delà vos frontières. Son disciple et collaborateur, M. MONNIER, est son digne continuateur dans cette tradition ; il s'occupe de rechercher des solutions aux problèmes d'actualité dans ce domaine. Etant intéressés à une conférence sur « Les Modèles physico-chimiques de l'Excitation nerveuse », il eût sans doute été beaucoup plus simple, pour vous, de demander à M. MONNIER de venir occuper votre tribune. En tant qu'expert en électrophysiologie, il pourrait le faire avec une plus grande compétence que moi, physico-chimiste pénétrant en intrus dans le domaine de l'électrophysiologie. Telle était la cause de mon hésitation.

Pendant ces dernières années, je me suis principalement occupé avec mes collaborateurs, de questions d'électrochimie. Parmi celles-ci, nous nous sommes surtout intéressés aux problèmes qui sont en rapport avec l'électro-biologie.

Prenons un domino. Si je le pose et que je le frappe, il est renversé. Mais le coup doit être suffisamment fort. Le domino n'est pas renversé si le coup est trop faible.

Prenons maintenant toute une rangée de dominos. Si je frappe l'un d'eux, toute la rangée s'écroule. Cet exemple donne peut-être le modèle le plus simple de la transmission nerveuse. La chose essentielle est la suivante : près de la position de repos du domino, il y a un point labile. Le coup permet de franchir cette labilité et il provoque un processus qui se propage autour du point frappé. Le résultat en est que la labilité de tout le système est franchie.

Au lieu de cet exemple mécanique, nous pouvons aussi choisir un exemple électrique. Prenons un condensateur dont les plaques sont reliées à un tube au néon. Nous chargerons le condensateur de façon à atteindre une tension un peu inférieure à la tension d'allumage de la lampe. Cet état peut être comparé à l'état de repos du nerf. Si nous imposons ensuite, par une impulsion de courant, une charge supplémentaire au condensateur, de manière à faire monter la tension entre les plaques au-dessus de la tension d'allumage, un courant passe à travers le tube, ce qui a pour effet de décharger le condensateur. Il y a une certaine analogie avec le renversement du domino dont nous venons de parler. Nous pouvons maintenant construire une ligne avec des condensateurs et des lampes de telle façon que l'impulsion de courant provenant d'un tube qui s'allume, provoque automatiquement l'allumage du tube voisin. Ce phénomène d'allumages successifs va se propager d'un bout à l'autre de la ligne. Un tel arrangement de condensateurs et de lampes a été réalisé par GREY-WALTER, à Bristol. Il reproduit un nombre étonnant de propriétés des nerfs. Ce modèle électrique nous permet aussi d'imiter une autre propriété caractéristique du nerf, à savoir sa tendance à prendre un fonctionnement rythmique.

Supposons que nous chargions le condensateur non pas par une seule impulsion de courant mais par un courant continu constant. Nous observons une charge et une décharge du condensateur à intervalles réguliers. On a affaire à ce qu'on appelle d'habitude des « oscillations de relaxation ». Ce modèle électrique simple reproduit donc un grand nombre des propriétés caractéristiques des nerfs. Mais aujourd'hui, je ne veux pas vous parler des modèles mécaniques ou électriques mais bien des systèmes physico-chimiques qui imitent les nerfs.

La caractéristique principale, c'est la labilité près de la position de repos. On songe, d'abord, a un mélange gazeux explosif. Nous entrerons un peu dans les détails. Prenons un mélange d'hydrogène et d'oxygène et fournissons-lui une petite quantité de chaleur : rien d'extraordinaire ne se produira. Le gaz s'échauffe un peu puis se refroidit dès que l'on interrompt l'admission de chaleur. Mais si nous fournissons une quantité de chaleur suffisante pour échauffer le mélange gazeux jusqu'à la température d'inflammation, il s'ensuit une explosion. VAN'T HOFF explique le mécanisme de l'explosion de la manière suivante : toute réaction exothermique développe de

la chaleur. En général, la chaleur de réaction est cédée par conduction au milieu environnant et il en résulte un état stationnaire de température élevée où la chaleur produite est égale à la chaleur cédée. Mais par suite de l'élévation de température, la vitesse de réaction et, avec elle, la production de chaleur peut croître si considérablement que la chaleur produite ne peut plus s'échapper par conduction. Cela mène à une élévation continuelle de la température et à la fin à une explosion. Un graphique vous expliquera mieux cet état de choses.

Sur la figure 1, vous voyez, en abscisse, la différence de température θ entre le mélange réactionnel et son entourage. En ordonnée, on a porté la vitesse d'augmentation de température $\frac{d\theta}{dt}$. Cette vitesse est déterminée par le jeu simultané de deux facteurs opposés : la production de chaleur par réaction et la perte de chaleur par conduction. La courbe « a » représente la production de chaleur en fonction de la température ; la courbe « *b* » montre l'influence de la température sur la perte de chaleur. La courbe « *c* » est la résultante des deux autres ; elle donne l'allure de la variation de température. Le point d'intersection de la courbe « *c* » avec l'axe des abscisses, le point L, est labile. Si l'on chauffe le gaz jusqu'à une température inférieure à L, il se refroidit ; si on le chauffe jusqu'à une température supérieure à L, il s'échauffe de plus en plus.

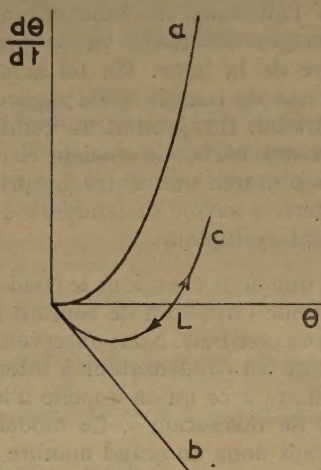


Fig. 1. — Comportement d'un mélange gazeux explosif. Vitesse de variation de la température en fonction de la température.

Appelons la température L, « température d'inflammation », tout en nous souvenant que ce diagramme n'est qu'un schéma et que les températures dites d'inflammation, déterminées expérimentalement ont une signification différente. Ce qui caractérise la labilité, c'est que la courbe de $\frac{d\theta}{dt}$ en fonction de θ monte de la partie inférieure gauche du graphique vers la partie supérieure droite en traversant l'axe des abscisses. Il est facile de voir que le point d'intersection avec une courbe descendante $\frac{d\theta}{dt}$ correspond, par contre, à un état stable.

Permettez-moi maintenant de comparer cette réaction d'un mélange gazeux explosif avec celle d'un nerf. Je vous cite les expériences de HODGKIN, HUXLEY et KATZ, expériences exécutées sur l'axone géant du céphalopode LOLIGO. Par introduction d'une électrode dans l'axe du nerf, ces auteurs ont mesuré la différence de potentiel entre l'intérieur et l'extérieur d'une membrane nerveuse au repos. A l'état de repos, l'extérieur du nerf est positif d'à peu près 65 mV par rapport à l'intérieur. C'est qu'au repos, la membrane est perméable aux ions potassium et que la concentration en ions potassium est beaucoup plus grande à l'intérieur du nerf. On peut approximativement calculer ce potentiel à partir des concentrations en potassium par la formule de NERNST.

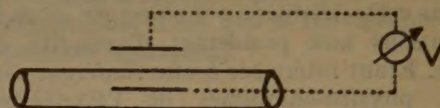


Fig. 2. — Représentation schématique simplifiée de la mesure du saut du potentiel à la membrane du nerf géant de LOLIGO.

Pendant l'excitation, le potentiel de la membrane varie et, à l'état excité, l'extérieur est négatif d'environ 40 mV par rapport à l'intérieur. C'est que, pendant l'excitation, la membrane devient temporairement perméable aux ions sodium dont la concentration est toujours plus petite à l'intérieur qu'à l'extérieur. La différence de potentiel totale entre les deux états est donc de l'ordre de 100 mV. Si l'on impose, pendant un temps, un potentiel déterminé à la membrane nerveuse, et on laisse la membrane tranquille, le potentiel de la membrane va s'écarter plus ou moins du potentiel de repos, selon la valeur du potentiel imposé. On peut alors porter en abscisse

la déviation du potentiel, en ordonnée la vitesse de cette déviation. Il en résulte un diagramme qui correspond tout-à-fait à celui que nous venons de voir dans le cas du mélange gazeux.

La figure 3, vous montre les résultats de HODGKIN et HUXLEY.

Vous voyez que ce diagramme est analogue à celui du mélange gazeux explosif avec la seule différence qu'au lieu des températures, y figurent des potentiels électriques. Nous y trouvons aussi une labilité au

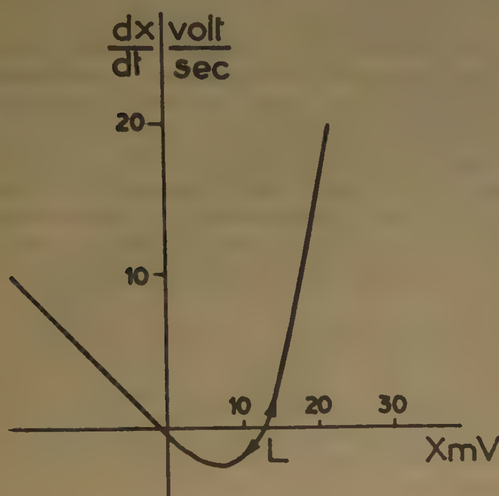


Fig. 3. — Comportement de l'axon géant de LOLIGO. Vitesse de la variation du potentiel des deux côtés de la membrane nerveuse en fonction du potentiel.

point L qui correspond, à peu près, à 12 mV. Cela veut dire que si nous faisons varier le potentiel de plus de 12 mV, il va continuer à s'éloigner de lui-même du potentiel de repos et l'excitation va se produire.

Nous allons maintenant comparer la vitesse de flamme dans un mélange explosif de gaz avec la vitesse de propagation de l'onde d'excitation le long d'un nerf. MALLARD et LE CHATELIER ont établi une formule pour la vitesse de flamme ; elle est basée sur les considérations suivantes : on suppose qu'il y a une température d'inflammation et que la réaction chimique ne devient perceptible qu'au-dessus de cette température. En ce point d'inflammation, et s'il existe un état stationnaire de propagation de flamme, la quantité de chaleur transmise par conductibilité à partir de la zone de réaction, doit être égale à la quantité de chaleur nécessaire pour échauffer le gaz jusqu'à la température d'inflammation. En appelant q_i la quantité de chaleur nécessaire pour porter un centimètre cube de gaz non brûlé à la température d'inflammation, on peut, d'après MALLARD et LE CHATELIER, exprimer la vitesse de propagation du front de flamme par :

$$S \sim \lambda \frac{T_1 - T_i}{q_i \, \delta}$$

où λ la conductibilité du gaz, T_1 la température finale du gaz brûlé, T_i pour la température d'inflammation et δ l'étendue de la zone de réaction.

Nous pouvons aussi exprimer q_i par :

$$q_i = C_p \cdot \rho \cdot T_i - T_o$$

où c_p la chaleur spécifique, ρ la densité et T_o la température du gaz non brûlé. Nous obtenons ainsi l'équation de MALLARD-LE CHATELIER sous sa forme habituelle. Cette équation n'a qu'un caractère approximatif puisqu'elle contient beaucoup d'inexactitudes et qu'il est difficile de la vérifier expérimentalement, du fait, surtout, que l'étendue de la zone réactionnelle et la température d'inflammation sont mal définies. Mais l'ordre de grandeur de la vitesse sera correcte si l'on prend pour étendue de la zone réactionnelle l'étendue de la zone lumineuse, et pour température d'inflammation, une température pas trop proche de la température finale.

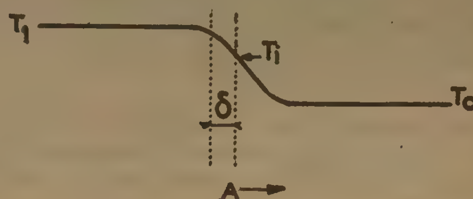


Fig. 4. — Variation schématique de la température au cours de la propagation d'une flamme dans un mélange explosif.

Vous pouvez faire des considérations analogues sur la transmission de l'onde d'excitation le long d'un nerf. Les idées fondamentales de ce problème ont déjà été développées par HERMANN en 1879. Le schéma de la figure 5 montre la transmission de l'onde d'excitation le long du nerf.

Le nerf est un organe tubulaire. Sur la coupe en long, vous voyez à gauche de A, une zone excitée qui touche une zone non excitée, à droite. La différence entre les potentiels de la membrane à l'état excité et à l'état non excité, engendre des courants électriques ; nous les avons indiqués par des flèches. Ces courants électriques excitent la membrane non encore excitée ce qui provoque le déplacement vers la droite de la frontière entre les deux zones (excitée et non excitée), c'est-à-dire le déplacement vers la droite du front de l'onde d'excitation. Le deuxième

diagramme montre d'une manière schématique la distribution du potentiel, c'est-à-dire de la différence entre V à l'extérieur et V à l'intérieur, le long du nerf. Si l'onde d'excitation peut ainsi se propager d'une manière stationnaire, c'est que la quantité d'électricité fournie par le courant local est suffisante pour

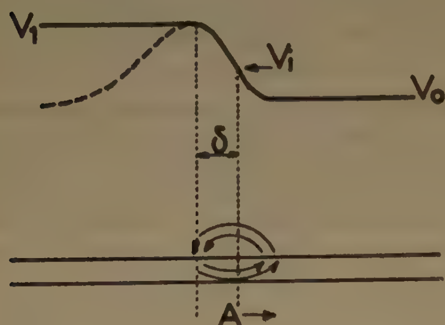


Fig. 5. — Variation du potentiel lors de la propagation de l'expulsion dans un nerf.

polariser la membrane non encore excitée au potentiel critique. Ce raisonnement est analogue à celui de Mallard-Le Chatelier et conduit à l'expression :

$$S \sim k \frac{V_1 - V_l}{\varepsilon_l \, \delta} \frac{r}{2}$$

où S la vitesse, k la conductibilité électrique du liquide nerveux, δ l'étendue de la zone dans laquelle le potentiel varie, V_1 le potentiel du nerf non excité,

Nous avons :

$$k = \frac{1}{35} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}, \ \varepsilon_l \approx 2.10^{-8} \text{ Ampsec/cm}^2,$$
$$V_1 - V_l = 0{,}1 \text{ volt}, \ \delta \approx 1 \text{ cm}, \ r \approx 0{,}02 \text{ cm}$$

En portant ces valeurs dans la formule, nous obtiendrons une vitesse d'environ 30 mètres par seconde ce qui correspond assez bien à la valeur de 20 mètres par seconde, obtenue expérimentalement. Nous pouvons en conclure que la vitesse de propagation de l'excitation nerveuse et la vitesse de propagation de flamme dans un mélange explosif de gaz, obéissent à des lois semblables.

Si l'on remonte aux équations différentielles de base, on découvrira des différences caractéristiques dont je ne peux pas parler ici. Je ne veux signaler qu'une différence, qui, cependant, n'est pas très importante en ce qui concerne la propagation. La température T du gaz brûlé reste élevée, si l'on fait abstraction de la perte de chaleur vers l'entourage, tandis que le potentiel après l'onde d'excitation diminue comme il est indiqué en pointillé sur la figure 5.

Une meilleure analogie avec la propagation des ondes d'excitation nous est fournie par la propagation des ondes d'activation sur des fils de fer passifs. C'est Wilhelm Ostwald qui a le premier observé cette analogie, et son disciple Heathcote a effectué les premières expériences dès le début de ce siècle. Plus tard, le physiologiste américain Lillie a montré que l'analogie entre le nerf et le fil de fer se poursuit dans beaucoup de détails. Si l'on touche avec une baguette de zinc, pendant un instant, un point d'un

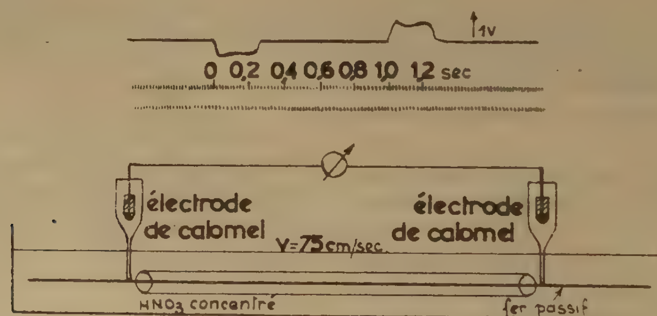


Fig. 6. — Potentiel d'action diphasique dans le modèle du nerf de Ostwald et Lillie.

V_l le potentiel critique et r le rayon du nerf. Si l'on veut calculer la vitesse de propagation de l'onde d'excitation le long de l'axone géant de Loligo, on peut tirer toutes les indications nécessaires des expériences de Huxley et Hodgkin.

fil de fer passif placé dans l'acide nitrique suffisamment concentré, il se produira au point de contact une zone active de quelques centimètres de largeur, qui se divise quand on éloigne la baguette de zinc et court le long du fil dans les deux directions avec une

vitesse constante. Elle se traduit par une évolution de gaz et peut être décelée par des mesures électriques. La figure 6 montre un oscillogramme.

D'après LILLIE cet oscillogramme peut être obtenu en reliant un galvanomètre à deux points voisins du fil de fer passif, points en-dessous desquels passe la zone active. Quand l'onde passe sous la première électrode au calomel il y aura une déviation du galvanomètre dans un sens ; quand l'onde passera sous la seconde électrode au calomel, nous observerons une déviation dans l'autre sens. Connaissant la distance entre les déviations, on peut déduire la vitesse. La cause de la propagation est analogue à celle de la propagation de l'excitation nerveuse. Le fer passif a un potentiel d'à peu près $E_H = +1{,}0$ V. Essentiellement c'est un potentiel d'oxydo-réduction, basé sur la mise en équilibre de l'électrode par rapport au passage des électrons à travers la zone de contact métal-électrolyte. Le passage des ions fer est considérablement entravé par la couche d'oxyde qui recouvre la surface du fer passif. Le fer actif normal a dans l'acide un potentiel d'à peu près $E_H = +0{,}25$ volts. Sa surface est perméable aux ions fer. Donc, dans le nerf, la membrane non excitée est perméable aux ions potassium et la membrane excitée aux ions sodium, tandis que la surface du fer à l'état non excité est perméable aux électrons, et à l'état excité, aux ions fer. La différence du potentiel au contact du fer actif et du fer passif crée dans des solutions acides un courant local suffisamment intense pour activer le fer passif. Ici nous pouvons également appliquer les considérations de MALLARD et LE CHATELIER et il en résulte une formule analogue à celle du nerf. Mais il y a deux différences : (1) le signe k désigne la conductibilité électrique de l'électrolyte environnant et non pas celle du métal ; (2) au lieu du rayon r du nerf il faut écrire $\frac{r_2^2 - r_1^2}{r_1}$, où r_1 signifiant le rayon du fil de fer et r_2 le rayon du tube de verre qui le renferme. Car LILLIE avait déjà découvert que la vitesse dépend de l'épaisseur de la couche d'électrolyte environnant ; la vitesse de propagation de l'activation devient d'autant plus petite, que le tube de verre concentrique au fil de fer est plus étroit. Il a donné aussi l'explication qualitative de ce phénomène, en faisant remarquer que les courants locaux sont affaiblis par la résistance accrue du liquide. L'équation qui résulte si l'on envisage le problème de la même manière que MALLARD-LE CHATELIER il vient :

$$S \approx k \frac{V_1 - V_i}{\varepsilon_i \; \delta} \cdot \frac{r_2^2 - r_1^2}{2 \; r_1}$$

formule qui décrit le phénomène d'une manière quantitative. Le tableau I permet de comparer les vitesses calculées par cette formule, et les valeurs mesurées dans les expériences de RENNEBERG.

TABLEAU I

d(mm)	1,96	3,30	4,60	6,50	9,60	44,0
v_{exp} (cm/sec)	42	79	182	182	275	1.350
v_{theor} (cm/sec)	43	80	125	181	268	1.232

Vitesse de propagation de l'onde d'activation le long d'un fil de 1,24 mm de diamètre dans l'acide nitrique de densité 1,375 ($V_1 - V_i = 0{,}61$, volt $k = 0{,}52\ \Omega^{-1}\ cm^{-1}$, $\varepsilon_i = 217.10^{-6}$ coulomb/cm², $\delta = \tau . v = 1{,}58$ cm, τ = temps de réaction en sec., v = vitesse de propagation de l'onde en cm, d = diamètre interne du tube de verre).

Vous voyez que la vitesse v de 42 centimètres par seconde croît jusqu'à 1.350 centimètres par seconde lorsque le diamètre du tube croît de 1,96 mm à 44 mm. La formule rend compte d'une manière excellente de l'influence du diamètre du tube. La vitesse absolue, il est vrai, ne peut être calculée qu'à un facteur 2 ou 3 près, à cause de l'incertitude qui règne sur δ et des hypothèses simplificatrices. Nous soulignons encore une fois que nous ne voulons pas donner au cours de cet exposé une méthode très exacte de calcul des vitesses de propagation. Cela a déjà souvent été fait par d'autres. Ce que nous voulons, c'est mettre en relief les analogies entre les différents domaines.

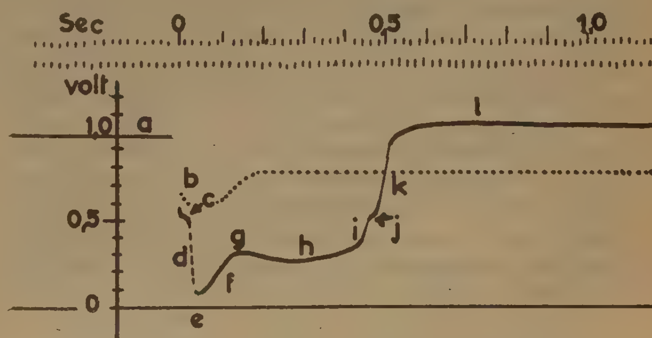


Fig. 7. — Oscillogramme du comportement de fer passif sous l'influence d'un courant cathodique continu (courbe en pointillé se rapportant au cas où le seuil n'est pas atteint).

Par exemple : dans tout ce que nous avons dit jusqu'ici, il y a une lacune : dans l'excitation ou l'activation ce n'est pas seulement la quantité d'électricité qui est importante mais aussi la manière et la vitesse avec laquelle on fournit cette quantité d'électricité. C'est seulement dans le cas où la quantité d'électricité est fournie très rapidement, que le pro-

duit de la densité de courant et du temps est déterminant. Dans ce cas d'excitation brusque, nous pouvons définir le seuil de l'excitation par un nombre déterminé de COULOMB par centimètre carré. En général, cependant, l'efficacité du courant dépend d'une manière plus compliquée de la durée de son influence. Cette relation doit être établie expérimentalement et par l'étude de ce qu'on appelle la loi d'excitation. Nous avons trouvé que ces lois sont les mêmes pour l'excitation d'un nerf que pour l'activation d'un fil de fer passif. Je ne peux pas entrer dans les détails ici. Mais l'oscillogramme Fig. 7 en montre certains aspects. Il est obtenu quand on traite du fer passif avec un courant cathodique constant, et montre les variations du potentiel au moment de l'établissement d'un tel courant. Il montre deux courbes : l'une en pointillé et l'autre qui est la photographie originale d'un véritable oscillogramme. La courbe en pointillé est caractéristique de l'évolution du potentiel dans le cas de l'application de courants trop faibles pour produire une activation. Comme dans le cas du nerf, il y a une densité de courant caractéristique au-dessous de laquelle il n'y a plus d'activation. Comme dans le cas du nerf, nous l'appelons, avec LAPICQUE, « rhéobase ». Apparemment, au-dessous de la rhéobase, on peut utiliser n'importe quelle quantité d'électricité sans qu'il y ait activation. L'oscillogramme, en trait plein, montre l'évolution du potentiel pendant l'activation. Elle commence au point *c*. Tout le cours du potentiel peut être expliqué quantitativement, mais cette explication dépasserait le cadre de notre exposé. Les oscillations du potentiel entre *e* et *j* sont provoquées par des variations dans la concentration de l'acide nitreux et de l'acide nitrique. Il faut souligner qu'en dépit de la permanence du courant stimulant, l'activation dans l'acide nitrique de cette concentration, n'est que passagère, et qu'en dépit du traitement cathodique il se produit une repassivation, de même d'ailleurs que pour le nerf, le potentiel d'action pendant l'excitation par un courant continu n'est que passager. Dans notre cas l'explication est facile à donner et peut être vérifiée quantitativement. Quand le fer est actif (de *e* à *j*) il se forme de grandes quantités d'acide nitreux, ce qui augmente le pouvoir oxydant de l'acide nitrique jusqu'au point où il dépasse l'influence du courant cathodique et provoque une repassivation du fer. L'accumulation de l'acide nitreux après la repassivation a, cependant, une conséquence très caractéristique : si l'on veut, après l'interruption du courant continu, essayer de réactiver le fer passif en lançant à nouveau un courant continu, il n'y aura pas d'activation. Le fer passif est maintenant réfractaire et ne réagit pas aux stimuli cathodiques. Il en est de même avec le nerf qui est réfractaire si on essaie de l'exciter immédiatement après une première excitation. Qualitativement, on peut dire ceci : le pouvoir oxydant de l'acide nitrique est devenu si grand par suite de la présence de l'acide nitreux qu'il ne peut plus être surmonté par les courants stimulants cathodiques. Mais on peut s'exprimer d'une manière plus précise sans cependant recourir à des termes quantitatifs. La présence d'acide nitreux fait de l'acide nitrique un bon oxydant ce qui se traduit électrochimiquement par le fait que la présence de l'acide nitreux catalyse la réduction cathodique de l'acide nitrique par des électrodes inattaquables. Si nous traitons cathodiquement du fer passif dans de l'acide nitrique nous réduisons ou bien l'acide nitrique, ou bien la couche d'oxyde recouvrant le fer passif, mais ce n'est que dans ce deuxième cas que se produit une activation du fer. Si nous ajoutons au système de l'acide nitreux, nous réduisons nécessairement l'acide nitrique et non pas l'oxyde, et nous empêchons ainsi le courant cathodique d'exercer une action activante. Nous venons de remarquer que le fer passif fonctionne comme une électrode rédox. La catalyse par l'acide nitreux accélère l'établissement de cet équilibre, parce qu'elle augmente la perméabilité de la surface du métal aux électrons. Nous pouvons donc rapporter la repassivation et le phénomène réfractaire à une augmentation de la perméabilité aux électrons, ce qui est l'analogue exact des idées de HODGKIN et HUXLEY qui rapportent du moins dans une certaine mesure la diminution du potentiel d'action et la réaction réfractaire du nerf à une perméabilité accrue aux ions potassium.

Citons en passant un autre phénomène qui, est cependant, très important. Il s'agit du phénomène de l'accommodation. Lorsqu'un objet excitable est soumis à une stimulation permanente au-dessous du seuil d'excitation, il s'accoutume à cet état de chose, et il est nécessaire d'appliquer un stimulus plus fort pour produire l'excitation. Le nerf, aussi bien que le fil de fer, présente de tels phénomènes d'accommodation, mais à des degrés différents. Dans le cas du fil de fer, l'accommodation est due à la formation de l'acide nitreux pendant une stimulation inférieure au seuil. On peut considérer l'accommodation comme une sorte d'état réfractaire lié à une excitation sousliminaire, de la même manière que le véritable état réfractaire est lié à l'état réel d'excitation, à la seule différence près que dans le premier cas les effets sont moindres.

Sans rentrer plus en détails de tous ces problèmes nous avons rassemblé dans le tableau des résultats que nous avons obtenus sur le comportement des fils de fer passif soumis à des stimuli cathodiques.

La première ligne indique les numéros de onze espèces différentes de fil de fer, la deuxième ligne

Tableau II

Comportement cathodique du fer dans l'acide nitrique ($d = 1,4$)

Fil nº	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Carbone en %	0,09	0,25	0,34	0,39	0,41	0,45	0,54	0,62	0,70	0,85	0,92
Seuil d'excitation momentanée (10^{-6} Coul/cm²)	140	100	103	145	153	158	215	228	150	210	200
Rhéobase (mA/cm²)	7	1,0	3,5	2	2,5	4,5	5,6	9,5	1	9,5	12
Seuil d'excitation momentanée Rhéobase (millisec.)	20	100	29	73	62	35	38	24	15	22	17
Durée de réfractivité (sec)	< 10	95	173	168	138	130	125	85	95	70	70
Accommodation = Rhéobase (durée de montée 0,5 sec.) divisée par Rhéobase (rectangulaire)	20	1,5	1,5	3,5	2,5	3,3	2	6	3,8	7,8	11
Durée de la période (sec.) (densité du courant 60 mA/cm²)	15	35	46	52	67	—	—	—	—	—	—
Potentiel au repos (ε_C) (volt)	0,99	0,94	0,93	0,95	0,98	0,98	0,98	0,99	0,94	0,98	0,99

leur teneur en carbone qui varie de 0,09 à 0,92 %. Signalons que nous avons aussi effectué des expériences avec des espèces de fer exemptes de carbone, qui ne sont pas mentionnées dans le tableau. La troisième ligne indique la quantité minimum d'électricité nécessaire pour activer le fer par une courte impulsion de courant. Elle vaut environ 10^{-4} coulomb par centimètre carré. La quatrième ligne montre la rhéobase, c'est-à-dire la densité minimum de courant nécessaire. Elle est comprise entre 1 et 10 milliampères par centimètre carré. La cinquième ligne comporte le quotient de ces deux quantités, un temps caractéristique qui est en rapport étroit avec la chronaxie, introduite par Lapicque. Il varie entre 10 et 100 milli-secondes. La sixième ligne indique la durée de l'état réfractaire. Pour des fils d'acier elle atteint plusieurs minutes, pour des fils de fer sans carbone, elle est environ cent fois plus petite. Nous ne discuterons pas ici la signification des autres données. Il n'apparaît pas de relation nette entre les propriétés du fer et sa composition chimique.

Tableau III

Données comparatives pour le nerf et le modèle de fil passivé

Données comparatives	Fil de fer (cont. du carbone)	Axone géant de Loligo
Dir. du courant actif	Courant entrant dans le fil	Courant sortant du nerf
Potentiel	Potentiel ε_H par rapport à une électrode d'hydr.	Différence de potentiel $E = V_{ext.} - V_{int.}$
Potentiel au repos	ε_H + 1,00 V	E = + 0,061 V
Potentiel d'activation et d'excitation respectiv.	ε_H + 0,3 V	E = — 0,035 V
Quant. d'électr. corresp. au seuil (pulse de courte durée)	2.10^{-4} coul./cm²	2.10^{-8} coul./cm²
Densité critique du cour. (Rhéobase)	5.10^{-3} Amp/cm²	$3,5.10^{-5}$ Amp/cm²
Chronaxie	10^{-2} sec.	10^{-3} sec.
Durée de réfractivité	10^{2} sec.	10^{-3} sec.
Vitesse de transmission	Fil de 1,24 mm ∅ Tube de 4,6 mm ∅ 120 cm/sec.	2.000 cm/sec.

Tableau IV

Les ions déterminant le potentiel à la surface du fil de fer et du nerf

Fil de fer		Nerf	
Passif	Electrons	Au repos	Ions potassium
Actif	Ions de fer	Excité	Ions sodium

Le tableau III permet de comparer la réaction d'un fil de fer et celle de l'axone géant du Loligo.

On voit que le courant entrant dans le fil de fer passif, et le courant sortant du nerf, provoquent l'excitation. La direction du courant efficace a donc un sens opposé dans les deux cas. La quantité d'électricité fournie au fil de fer par centimètre carré de surface, nécessaire pour l'activer, est 10.000 fois plus grande que celle qui est nécessaire pour exciter le nerf. Mais les densités de courant nécessaires diffèrent d'un facteur 100 et les chronaxies d'un facteur 10. La durée de l'état réfractaire du nerf est environ 100.000 fois plus courte que celle du fil d'acier. Dans le cas du fil de fer, la vitesse de transmission dépend — comme nous l'avons déjà dit — du diamètre du tube de verre. Dans des conditions réalisables expérimentalement, elle peut être égale à celle observée pour le nerf.

Le tableau IV montre quels sont les processus d'électrodes, avec le fil de fer, qui correspondent aux processus nerveux

Ce sont, dans le nerf, la perméabilité au potassium et au sodium; dans le fil de fer, la perméabilité aux électrons et aux ions fer. Cet accord poussé dans tous les détails entre deux systèmes qui sont chimiquement si différents l'un de l'autre, provient essentiellement de l'existence de deux facteurs communs : la *labilité* d'un état déterminé et le phénomène de *réfractivité*. Il faut que les deux facteurs agissent ensemble pour provoquer le déplacement

d'une zone excitée le long d'un fil de fer ou le long d'un nerf. De même, l'action simultanée des deux facteurs est également nécessaire pour expliquer les phénomènes rythmiques qui peuvent se produire dans le fil de fer et dans le nerf. Parlons d'abord de la *labilité* et pensons aux oscillations électriques que l'on obtient avec des tubes au néon ou d'autres dispositifs électroniques. Il nous faut toujours des points labiles pour produire et maintenir des oscillations. La caractéristique de ces systèmes labiles est d'avoir une résistance négative. Il est très simple de montrer que la résistance est négative pendant l'excitation ou l'activation. Il suffit pour cela de faire varier brusquement et suffisamment le potentiel de la membrane nerveuse ou du fil de fer et de noter le sens du courant. On observera que pendant l'excitation, il s'écoule un courant dans le sens opposé à celui que prescrit le loi d'OHM.

La figure 8 représente l'évolution de la densité de courant pendant l'activation ou l'excitation d'après les expériences de U. F. FRANCK et celles de HODGKIN et HUXLEY. La courbe *a* se rapporte au fer

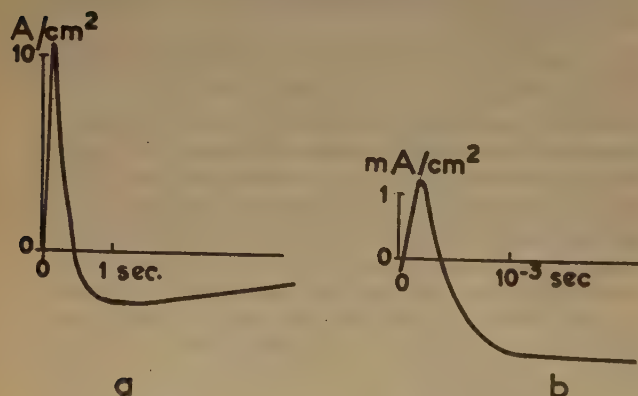


Fig. 8. — Variation du courant en fonction du temps : *a)* au cours de l'activation du fer passif ; *b)* au cours de l'excitation d'un nerf. La variation du potentiel est supérieure au seuil et est maintenue constante au cours de l'expérience.

passif, la courbe *b* au nerf. Si les courants obéissaient à la loi d'OHM les courbes se situeraient entièrement dans le secteur des ordonnées négatives. Mais pendant l'excitation, les courants ont d'abord des valeurs positives, c'est-à-dire que la résistance est effectivement négative. Ce n'est que dans l'état repassivé et réfractaire que la courbe passe dans le secteur négatif conformément à la loi d'OHM. Ce phénomène transitoire d'apparition des résistances négatives peut être considéré comme la cause des oscillations rythmiques. Si, par exemple, on traite cathodiquement du fer passif dans un acide nitrique concentré avec un courant continu constant, on observera souvent des oscillations de potentiel entre l'état passif et l'état actif. La figure 9 en donne un exemple.

On rencontre des phénomènes analogues avec les nerfs non myélinisés, et aussi, dans certaines conditions, avec des nerfs myélinisés que l'on stimule par un courant continu constant.

Parlons maintenant de l'état *réfractaire*. On peut décrire les oscillations d'une manière simplifiée en caractérisant l'état du système par deux variables : le niveau d'activité et le niveau de l'état *réfractaire*. Pendant les oscillations rythmiques, les

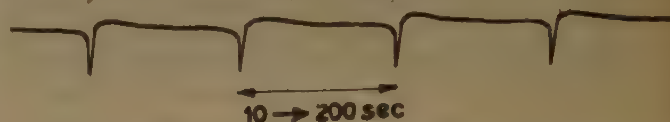


Fig. 9. — Evolution du potentiel au cours de l'activation cathodique d'un fil de fer plongé dans de l'acide nitrique concentré par un courant continu.

deux variables changent périodiquement au cours du temps, mais elles sont déphasées. Si l'on dessine un système de coordonnées avec le niveau d'activation en abscisse et le niveau de l'état *réfractaire* en ordonnée, une courbe fermée dans ce système de coordonnées correspondra à un processus périodique. En posant x pour le niveau d'activation et y pour le niveau de l'état réfractaire, nous pouvons comprendre ce phénomène d'oscillation, si nous discutons les solutions des deux équations différentielles :

$$\frac{dx}{dt} = f(x, y)$$

$$\frac{dy}{dt} = g(x, y)$$

Nous pouvons suivre pas à pas la théorie des oscillations de relaxation telle qu'on l'a développée à propos des oscillations électriques. Nous n'avons pas le temps d'entamer la discussion mathématique. Je ne veux donner que les grandes lignes du raisonnement et son résultat. Ce que j'ai dit jusqu'ici, nous permet de nous faire une idée approximative de l'allure des fonctions $f(x, y)$ et $g(x, y)$. Cette allure justifie d'une façon naturelle l'existence d'un point labile correspondant aux coordonnées x_0 et y_0, où les deux fonctions sont nulles. A la suite des recherches de POINCARÉ, on sait que, dans le système de coordonnées x, y, il existe autour de ce point (x_0, y_0) une courbe fermée qui représente une solution singulière des deux équations différentielles. Cette courbe correspond ainsi à un processus périodique. Les trajectoires

du point (x, y) s'en approchent de l'intérieur et de l'extérieur d'une manière asymptotique. POINCARÉ a appelé cette courbe fermée, le cycle limite. Les trajectoires du point (x, y) donnent donc après quelque temps, souvent après peu de temps, des solutions périodiques. Si nous produisons des oscillations de relaxation avec des tubes au néon et des capacités, x et y désignent l'intensité de courant et la tension tandis que dans notre cas elles représentent l'activité et l'état réfractaire.

Sur la figure 10 la courbe fermée est représentée schématiquement comme un quadrilatère. Les lignes horizontales sont parcourues relativement vite, les lignes verticales plus lentement. Discutons les phénomènes qui accompagnent l'activation et la repassivation du fer dans l'exemple du quadrilatère. Nous partons du coin inférieur gauche, représentant l'état passif non réfractaire. Tout d'abord le degré d'activation croît (côté inférieur horizontal) du fait de la disparition de la couche d'oxyde. Ensuite dans

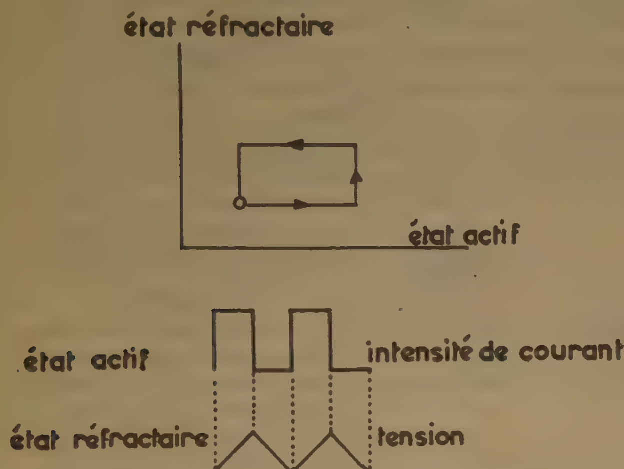


Fig. 10. — Niveaux d'activité et de l'état réfractaire comme variables caractéristiques pour le comportement rythmique du nerf.

l'état actif, il se forme de l'acide nitreux, pendant ce temps le point se déplace verticalement vers le haut et l'état réfractaire apparaît et croît. Puis la puissance d'oxydation de l'acide nitreux devient si considérable qu'elle entraîne la repassivation et ce point se déplace horizontalement vers la gauche. Enfin dans l'état passif l'acide nitreux disparaît par diffusion et le point tombe verticalement. L'état réfractaire disparaît. Le cycle se ferme.

Au-dessous de ce diagramme on a indiqué comment l'état actif et l'état *réfractaire* se suivent au cours du temps. On suppose que les lignes horizontales du diagramme sont parcourues de façon pratiquement instantanée. Sur la courbe supérieure un segment d'activité constante suit un segment de passivité constante, tandis que, en même temps, le niveau de l'état réfractaire monte et descend. Si l'on remplace l'état réfractaire par la tension aux bornes d'un condensateur et l'activité par la valeur négative de l'intensité de courant circulant dans une lampe disposée en parallèle, on obtient une représentation valable de l'oscillation de relaxation de ce système.

Il y a beaucoup d'analogies entre les modèles que je n'ai pu traiter dans cet exposé qu'en passant et il y en a un grand nombre dont je n'ai pas parlé du tout. J'ai aussi omis plusieurs modèles utiles, en particulier tous ceux qui ne contiennent pas de points labiles et ne décrivent l'allure d'un nerf que jusqu'au seuil d'excitation. Ceux-ci aussi peuvent avoir un grand intérêt. Par exemple, je n'ai rien dit des oscillations intéressantes que MONNIER et COPPÉ ont observées à la suite de courtes stimulations nerveuses au-dessous du seuil.

Mais j'espère avoir montré que l'on peut expliquer, en principe, le comportement particulier des nerfs d'après les règles usuelles de la cinétique chimique et que l'on peut observer des phénomènes analogues dans des systèmes inorganiques.

BIBLIOGRAPHIE

H. BEINERT et K. F. BONHOEFFER. — *Z. f. Elektroch.* (1941), **47**, 441, 536.

K. F. BONHOEFFER. — *Naturwissenschaften* (1943), **31**, 270 ; (1953), **40**, 301.

K. F. BONHOEFFER. — *Z. f. Elektroch.* (1948), **51**, 24.

K. F. BONHOEFFER, E. BRAUER et G. LANGHAMMER. — *Z. f. Elektroch.* (1948), **51**, 29.

K. F. BONHOEFFER, V. HAASE et G. LANGHAMMER. — *Z. f. Elektroch.* (1948), **51**, 60.

K. F. BONHOEFFER et G. LANGHAMMER. — *Z. f. Elechtroch.* (1948), **51**, 67.

K. F. BONHOEFFER et W. RENNEBERG. — *Z. f. Physik* (1941), **118**, 389.

U. F. FRANCK. — *Z. f. Elektroch.* (1951), **55**, 154 ; (1953), **57**, 883.

U. F. FRANCK et L. MEUNIER. — *Z. f. Naturforschung* (1953), **8** b, 396.

H. L. HEATHCOTE. — *Z. f. physik. Ch.* (1901), **37**, 368 ; *J. of Soc. of Chem. Ind.* (1907), **26**, 899.

L. HERMANN. — *Handbuch der Physiologie*, Bd. 2/1, 1879.

A. L. HODGKIN et A. F. HUXLEY. — *Arch. scient. physiol.* (1949), **3**, 129.

A. L. HODGKIN, A. F. HUXLEY et B. KATZ. — *J. Physiol.* (1952), **116**, 424.

A. L. HODGKIN et A. F. HUXLEY. — *J. Physiol.* (1952), **116**, 449, 473, 497 ; (1952), **117**, 500.

R. S. LILLIE. — *J. General Physiol.* (1920), **3**, 167 ; (1925), **7**, 473 ; (1929), **13**, 1.

E. MALLARD et H. L. LE CHATELIER. — *Recherches expérimentales et théoriques sur la combustion des mélanges gazeux explosives.* Paris, 1883.

A. M. MONNIER. — *L'excitation électrique des tissus*, Paris, 1934.

A. M. MONNIER et G. COPPÉE. — *Arch. int. Physiol.* (1939), **48**, 129.

W. GREY WALTER. — *The living brain*, London, 1953, p. 195.

SUR LES RELATIONS ENTRE LA DISPERSION DE LA VITESSE DU SON, LA CHALEUR SPÉCIFIQUE, LA DENSITÉ ET LA CONDUCTIVITÉ THERMIQUE DE LA GLYCÉRINE SURFONDUE ET CRISTALLISÉE

par Arno K. SCHULZ

(Institut de Physique, Université de la Sarre)

Manuscrit reçu le 16-6-54

SOMMAIRE

Nous avons mesuré la conductibilité thermique λ dans un vaste domaine de température. Puis, nous avons essayé d'expliquer la variation thermique de λ en fonction de la vélocité du son, de la chaleur spécifique et de la densité. Nous avons ensuite calculé la conductibilité thermique spécifique en fonction de la température.

Méthode de mesure.

Dans le fond d'un cylindre creux de cuivre H se trouvait un petit raccord de plexiglas, dont l'extrémité supérieure portait un système de deux cylindres coaxiaux C_1 et C_2 (voir la fig. 1).

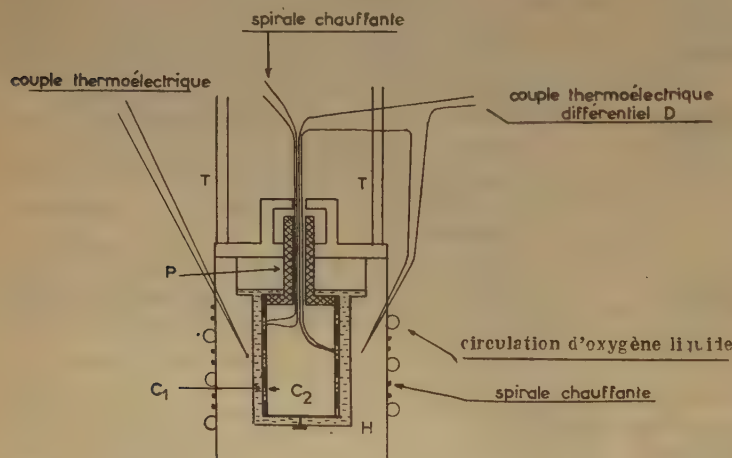


Fig. 1. — Appareil pour mesurer la conductibilité thermique.

Entre ces deux cylindres, il y avait une spirale chauffante d'environ 150 ohms en fil isolé sous soie. L'ensemble des cylindres C_1 et C_2 était fermé à son extrémité supérieure par un disque de plexiglas P. Les fils du couple D, qui mesurait la différence de température entre le cylindre H et les cylindres C_1 et C_2 — et les fils d'alimentation de la spirale chauffante, étaient amenés par le petit tuyau de plexiglas P. Le récipient de mesure H était fermé par un couvercle de cuivre, dont la pièce courbe de cuivre limitait la chute de la température du couple et de la spirale chauffante. Sur l'extérieur de H étaient enroulés une spirale chauffante et un serpentin, par lequel on pouvait laisser couler goutte à goutte de. l'oxygène liquide.

Pour diminuer la viscosité de la glycérine et pour empêcher la formation de cavités, avant de verser la substance de mesure dans l'espace de H et C, tout l'appareil était chauffé jusqu'à une température d'environ + 60° C. Pendant nos mesures, tout l'appareil se trouvait dans un vase de Dewar. Il était suspendu par deux tubes de maillechort T à parois minces.

En équilibre thermodynamique, la température est partout la même dans l'appareil de mesure. Si l'on applique une tension à la spirale chauffante, située entre les cylindres C_1 et C_2, l'énergie du système de ces cylindres augmente de :

$$W_1 . t = 0{,}24 . \mathcal{J}^2 \, R . t \qquad R[\text{ohms}] \quad \mathcal{J}[\text{ampères}]$$

Il en résultera un gradient de température dT/dn entre les surfaces de la substance d'étude. (T = température, n = distance comptée sur la normale).

D'après l'équation :

$$W_2 = \lambda \int \frac{dT}{dn} \, . \, dF$$

(λ = conductibilité thermique), la glycérine est traversée par une puissance W_2. Pour des mesures en régime stationnaire, c'est-à-dire quand $W_1 = W_2$, la différence de température ΔT est constante et on obtient en prenant J = const. la conductibilité thermique λ :

$$\lambda = \frac{0{,}24 \, \mathcal{J}^2 . R . d}{\Delta T \, \Delta F}$$

Pour des liquides variés, les points de mesure doivent être situés sur une droite dans un diagramme (λ, $1/\Delta T$). Parce que nous n'avons obtenu qu'à peu près une droite, nous avons étalonné notre appareil avec un certain nombre de liquides, dont les valeurs de la conductibilité thermique pour la température du laboratoire étaient connues [1].

Résultats des mesures.

La température de fusion de la glycérine cristallisée est de + 18° C, tandis que la température de la région de la transformation de l'état liquide à l'état vitreux est d'environ — 89° C [2, 3, 4]. La conductibilité calorifique de la glycérine à l'état liquide, à l'état vitreux et à l'état cristallisé est représentée par la figure 2.

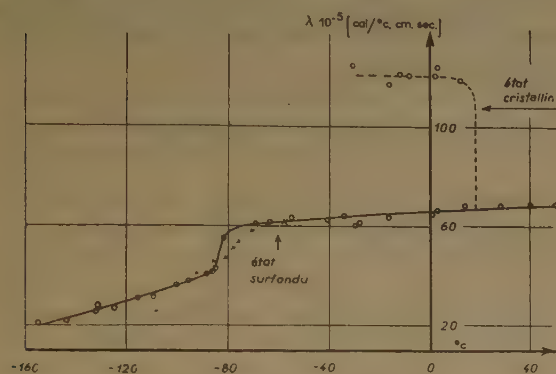


Fig. 2. — Conductibilité calorifique de la glycérine liquide vitreuse et cristallisée en fonction de la température.

La courbe relative à la glycérine cristallisée a été donnée seulement jusqu'à — 30° C, parce qu'au-delà l'abaissement de la température donne lieu à la formation de fêlures et de fentes.

Qualitativement, nos mesures sont en concordance avec des expériences faites d'un autre côté, selon lesquelles la variation thermique de la conductibilité calorifique des liquides est peu considérable au voisinage de la température ambiante, et que la conductibilité est approximativement la moitié de la conductibilité des mêmes substances en état cristallin [5].

Nos mesures antérieures [2, 3, 9] ont permis de constater le comportement thermique suivant qui est intéressant.

Supposons que nous ayons fait des essais de refroidissement de sorte que l'on trempe la substance étudiée à la température T_1 dans un bain à la température T_2 [$T_1 - T_2 = (\Delta T)_0$]. La différence de la température entre la substance et le bain diminuera avec le temps suivant une exponentielle :

$$\Delta T \sim e^{-t/\tau} \qquad (t = \text{le temps})$$

Après le temps τ, l'écart ΔT entre la température de la substance et la température du bain 2 devient $1/e(\Delta T)_0$. La valeur du temps de nivellement de la température τ est proportionnel à l'inverse de la conductibilité thermique spécifique k :

$$\tau \sim \frac{1}{K} = 1 : \frac{\lambda}{\rho . c}$$

où k est définie par l'équation :

$$\frac{\lambda}{\rho . c} . \text{div} . \text{grad} . T = \frac{\partial}{\partial t} T$$

(t = le temps, T = la température, ρ = la densité, c = la chaleur spécifique, λ = conductibilité thermique). Comme on peut voir, k lui-même est une fonction de la conductibilité thermique λ (voir la fig. 2), de la densité (voir la fig. 3), et de la chaleur spécifique (voir la fig. 4).

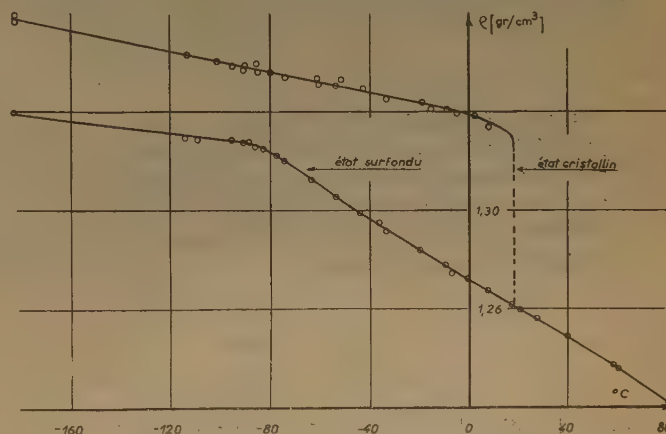


Fig. 3. — Densité de la glycérine à l'état liquide, à l'état vitreux et à l'état cristallisé en fonction de la température.

Nous obtenons alors pour la variation de la conductibilité k avec la température le diagramme suivant (voir la fig. 5).

Nous voyons que la valeur de k passe par un minimum très accentué au voisinage du passage de l'état liquide à l'état vitreux, c'est-à-dire que dans les expériences citées plus haut, dans la région de la transformation de l'état liquide à l'état vitreux, le temps d'égalisation de la température prend sa valeur maximum.

On peut se faire une image du mécanisme de la conductibilité thermique, si l'on regarde tout d'abord une chaîne filiforme de molécules, dont certaines sont excitées thermiquement. Si la constante de HOOKE ne dépend pas de la distance des molécules, celles-ci exécutent des oscillations harmoniques autour de leurs positions d'équilibre, ce qui produit des ondes sinusoïdales stationnaires. Puis dans la substance, il y a un grand nombre d'ondes stationnaires

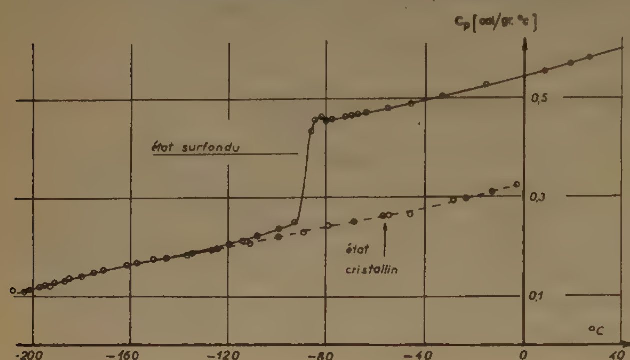


Fig. 4. — Chaleur spécifique de la glycérine à l'état liquide, à l'état vitreux et à l'état cristallisé en fonction de la température [d'après GIBSON et GIAUQUE (6)].

qui, en supposant valable la loi de HOOKE, se superposent linéairement, et dont la fréquence supérieure est déterminée par la distance des molécules. Dans ce cas, les différences de température se nivellent avec la vitesse du son en même temps avec la formation des ondes stationnaires.

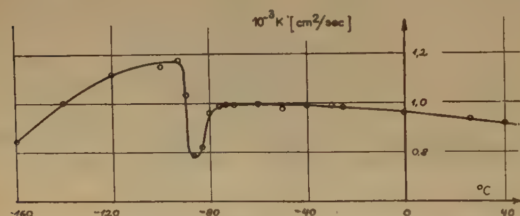


Fig. 5. — Conductibilité thermique spécifique de la glycérine surfondue en fonction de la température.

En réalité, sous l'influence de leurs voisins, les molécules exécutent des oscillations anharmoniques. Par conséquent, les ondes ne se superposent pas linéairement et s'influencent en échangeant leur énergie. Après avoir parcouru la distance de l'origine l, l'amplitude des ondes a diminué dans le rapport $1/e$. Cet effet est équivalent à une dispersion des ondes par des défauts dans la structure du réseau de la substance.

D'après DEBYE, on peut écrire :

$$\lambda \sim \text{const.}\, c_v \,.\, \rho \,.\, u \,.\, l$$

où c_v = désigne la chaleur spécifique, ρ = la densité, u = la vélocité des ondes thermo-élastiques, c'est-à-dire la vélocité du son de fréquences, qui correspondent au mécanisme de la conductibilité thermique. l = la distance d'absorption.

Peut-être, à cette occasion, il est profitable de se souvenir d'une formule qui donne la relation équivalente pour la conductibilité thermique des gaz :

$$\lambda = \frac{1}{3} \,.\, c_v \,\rho \,.\, u \,.\, l$$

où u désigne la vélocité moyenne des molécules et l désigne le libre parcours moyen des molécules.

Nous avons représenté (fig. 6) les résultats de nos études sur la vélocité des ultrasons en fonction de la température (2).

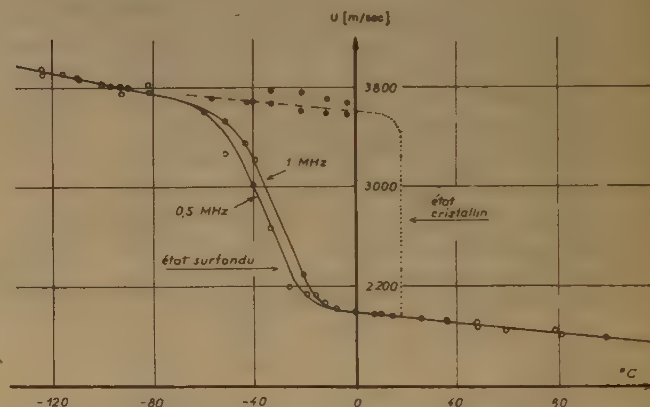


Fig. 6. — Variation thermique de la vélocité des ultrasons dans la glycérine à l'état liquide, à l'état vitreux et à l'état cristallin.

Comme on peut le voir, pour une fréquence donnée, il existe une région de température où la vitesse des ultrasons varie de sorte qu'au-dessous de cette région, la vélocité des ultrasons est presque le double de sa valeur aux températures plus élevées. A l'état cristallin, les mesures ultrasoniques sont difficiles et moins exactes. D'après nos mesures, on peut déterminer approximativement la vélocité des ultrasons de la glycérine cristallisée par l'extrapolation de la courbe, relative à la glycérine surfondue au-dessous de la région de dispersion.

On peut croire que — analogue au comportement diélectrique — pour des fréquences $> 10^6$ Hz, la

région de dispersion de la vélocité ultrasonique s'est déplacée vers des températures plus hautes. En particulier, nous pensons que — au-dessous de la région de dispersion — on peut déterminer la vitesse des ultrasons de mêmes fréquences que celles des ondes thermoélastiques ($\nu \approx 10^{12}$ Hz) par l'extrapolation linéaire de la courbe, qui caractérise la vitesse ultrasonique pour des fréquences de mégacycles vers les basses températures (voir la fig. 6).

Si nous admettons la validité de l'équation :

$$\lambda \sim \text{const.}\ c_v \,.\, \rho \,.\, u \,.\, l$$

où l désigne le parcours d'absorption au bout de laquelle l'amplitude ultrasonore est réduite à $1/e$ de sa valeur initiale, on peut croire que le parcours d'absorption à l'état cristallin est supérieur à celui de l'état surfondu parce que le réseau cristallin possède un plus petit nombre de défauts, c'est-à-dire un plus petit nombre de points de dispersion que le « réseau » de la substance surfondue.

En outre, on peut croire que le refroidissement produit aussi une augmentation de l, parce qu'il diminue l'amplitude des oscillations, donc leur degré d'anharmonicité des oscillations se réduit.

Nous croyons qu'à l'état surfondu, la chute de la conductibilité thermique (voir la fig. 2) dans la région de la transformation de l'état liquide à l'état vitreux est dû premièrement à la diminution de la chaleur spécifique pendant cette transformation (voir la figure 4). Au-dessous du passage, de l'état liquide à l'état vitreux, il faut se rendre compte que le refroidissement peut produire des fentes et des fêlures dans la substance, c'est-à-dire que l'on risque de mesurer une conductibilité thermique trop petite.

A KARDOS (7) a trouvé que la formule [critiquée par L. RIEDEL (8)] :

$$\alpha)\quad \lambda = \gamma \,.\, c_p \,.\, u \,.\, \delta$$

où c_p = la chaleur spécifique, γ = le poids spécifique $\delta = 0{,}95 . 10^{-8}$ cm, donne des résultats en bonne concordance avec l'expérience pour de nombreuses substances, à l'exception de la glycérine.

Pour la glycérine, A. KARDOS a donné une théorie qui obtient pour δ la valeur :

$$\delta = 0{,}482 \,.\, 10^{-8}\ \text{cm}$$

En réalité, à l'aide des diagrammes 3, 4, 6, on peut trouver par la formule α) pour 20° C :

$$\lambda\ \text{calculé} = 6{,}74 \,.\, 10^{-4}\ \text{cal/degré °C}$$

si l'on prend pour u la vélocité des ultrasons, indiquée par la figure 6, tandis que nous avons trouvé expérimentalement :

$$\lambda\ \text{mesuré} \approx 6{,}8 \,.\, 10^{-4}\ \text{cal/degré °C}$$

Mais, comme nous l'avons déjà dit, d'après nos mesures ultrasoniques, nous croyons que pour la température ambiante, nous ne devons pas prendre pour la vitesse des sons u la valeur indiquée dans la figure 6 pour des fréquences $< 10^6$ Hz. Au contraire, nous pensons que la valeur u, valable pour les fréquences des ondes thermo-élastiques ($\nu \approx 10^{12}$ Hz) est approximativement donnée par l'extrapolation linéaire de la partie de la courbe de la figure 6, située au-dessous de la région de la transformation amorphe. De cette manière, on trouve pour u une valeur qui est le double de la vitesse des sons de fréquences inférieures à 10^6 Hz. Nous croyons donc que le calcul cité ci-dessus est inexact parce qu'il ne tient pas compte de la dispersion des ultrasons, qui donnerait à notre avis, d'après la formule α) citée plus haut :

$$\lambda\ \text{calculé} \approx 2 \,.\, \lambda\ \text{mesuré}$$

Je remercie M. le Professeur Dr. R. GUILLIEN, Directeur de l'Institut de Physique de l'Université de la Sarre, pour la bienveillante attention qu'il a accordé à mes travaux.

BIBLIOGRAPHIE

(1) D'ANS et LAX. — *Taschenbuch für Chemiker und Physiker.* Berlin-Heidelberg-Gottingen, Springer Verlag (1949).

(2) A. SCHULZ. — *Sur le domaine de dispersion, la vitesse et les pertes des ultrasons C. R.*, p. 1014-1016, (1954), t. 238.

(3) A. SCHULZ. — Sur le comportement dilatométrique et de la réfraction de la glycérine. *Journal de Chimie Physique*, n° 6, p. 324 (1954).

(4) A. SCHULZ. — Sur le comportement diélectrique de la glycérine. *Annales Universitas Saraviensis* (1953), II, ½, p. 47.

(5) A. EUCKEN. — *Lehrbuch der physikalischen Chemie*, Bd. II 2, Akad. Verlagsgesellschaft, Leipzig (1949).

(6) G. E. GIBSON. — *Third law of thermodynamics.* W. F. GIANQUE. — *J. of the Amer. Crm. Soc.* (1923), XLV, p. 93.

(7) A. KARDOS. — *Theorie der Wärmeleitung von Flüssigkeiten Forschung an dem Gebiet des Ing. Wes.* (1934), **5**, p. 14.

(8) L. RIEDEL. — *Warmeleitfähigkeitsmessungen an Flüssigkeiten. Mitt. d. Kältetechnischen Institutes Karlsruhe* (1949), Nr. 2.

(9) A. SCHULZ. — *Die Kunstoffe als unterkülhte Flüssigkeiten. Kolloidzeitschrift* (1954), **128**, p. 75.

SUR LE DEGRÉ D'ASSOCIATION DES MICELLES DE SAVON

par BERNARD PERSOZ et HENRI L. ROSANO

Manuscrit reçu le 3-7-54

SOMMAIRE

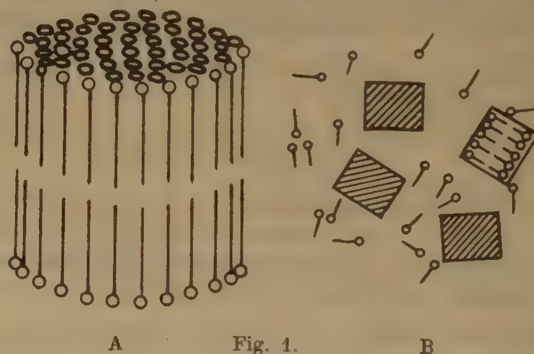
La formation d'une micelle à partir des molécules de la solution met en jeu principalement deux énergies : l'une est l'énergie d'interaction des chaînes paraffiniques et l'autre est d'origine électrostatique. Les mêmes considérations peuvent être faites sur la formation d'une couche monomoléculaire à la surface de la solution. Il en résulte une relation entre la pression superficielle, les énergies libres d'adsorption et le nombre de molécules dans la micelle, nombre qui varie peu avec la concentration globale.

La dissolution des savons ne se fait qu'aux températures supérieures à un certain palier déterminé pour chaque espèce de savon (point de KRAFFT). Si l'on considère une solution de savon dans l'eau, au fur et à mesure que la concentration augmente, la solution se sature moléculairement. Lorsque la saturation moléculaire est atteinte, il apparaît une seconde phase finement dispersée : *la phase micellaire.* Les dimensions des micelles sont conditionnées par la répulsion mutuelle des groupements carboxyliques iono-polaires (répulsion entre dipôles) et les attractions entre les chaînes paraffiniques. D. DERVICHIAN et F. LACHAMPT [3] en se basant sur les travaux de MACBAIN [4], LOTTERMOSER [5], HARTLEY [6], THIESSEN [7] notamment, ont émis l'hypothèse selon laquelle dans les solutions colloïdales de savon d'acides gras, la taille des micelles ne doit pas beaucoup varier avec la concentration, les autres conditions restant les mêmes.

Cette propriété a été vérifiée en particulier par DEBYE dans le cas des halogénures d'amines grasses Cet auteur [8] explique ce fait en considérant que la formation d'une micelle, à partir de molécules isolées, met en jeu deux mécanismes énergétiques. La formation d'une micelle, en effet, libère une énergie proportionnelle au nombre de molécules et correspondant au démouillage de chaque chaîne paraffinique par l'eau et à son immersion au milieu d'autres chaînes paraffiniques. D'autre part, les répulsions électrostatiques entre les groupements carboxyliques iono-polaires demandent que l'on fournisse à la micelle une énergie proportionnelle au nombre de molécules à la puissance 3/2. Le minimum d'énergie potentielle est alors facile à déterminer et conditionne les dimensions des micelles.

Nous avons cherché, dans le cas de molécules non hydrolysables, à examiner ce mécanisme de plus près (nous pensons que la faible hydrolyse liée à l'alcalinité du milieu ne modifie pas sensiblement le résultat de cette étude). Le modèle de micelle qui nous a paru le plus probable est celui qui est représenté dans la figure 1, dans lequel les molécules sont rangées en deux feuillets circulaires opposés, les extrémités des chaînes paraffiniques étant en regard.

Nous avons rejeté, en effet, le modèle sphérique de REBINDER [9] et HARTLEY [6] qui conduit à des difficultés en ce qui concerne notamment le changement des dimensions des micelles avec la quantité d'électrolyte introduit dans la solution. Le rayon de la sphère est nécessairement de l'ordre de grandeur de la longueur de la molécule et il est, par suite, compris entre les limites assez étroites. D'ailleurs, l'introduction ou l'élimination d'une molécule suppose que la chaîne hydrocarbonée passe à travers la couche formée par les groupements polaires des autres molécules, ce qui constitue, à nos yeux, une barrière de potentiel assez élevée.



A Fig. 1. B

A. Schéma d'une micelle élémentaire.
B. Equilibre entre micelles élémentaires et molécules libres.

Sans rejeter définitivement le modèle cylindrique de HARKINS [10] dans lequel les molécules sont rangées radialement autour de l'axe du cylindre, nous avons préféré adopter le modèle de micelle plate, qui est le plus couramment admis et qui rend

compte des principaux faits observés, en particulier en ce qui concerne la solubilisation intermicellaire des hydrocarbures.

Ceci nous a permis notamment de considérer une couche monomoléculaire absorbée à la surface de l'eau, comme une demi-micelle géante et de faire intervenir dans le calcul la pression superficielle du savon étudié.

Essai de prévision du nombre de molécules contenues dans une micelle de savon.

Nous prenons donc comme modèle de micelle le disque plat ayant pour épaisseur deux fois la longueur de la molécule de savon. Les bases de ce disque sont formées par les parties hydrophiles, tandis que les queues paraffiniques en forment le corps.

Nous considérons d'abord l'énergie libérée par une molécule de la solution venant s'agglutiner aux molécules de la micelle. Cette énergie a deux origines :

a) *Energie d'interaction des chaînes (positive).*

b) *Energie d'interaction des groupements polaires (négative).*

Si la première de ces énergies est à peu près constante, quelque soit le nombre 2 N de molécules déjà agglutinées, la deuxième croît plus vite que ce nombre, et l'on conçoit que, pour une certaine valeur N_m de N, l'énergie libérée devient nulle. Au-delà de cette valeur, il faudrait fournir de l'énergie à une molécule pour l'adjoindre à la micelle.

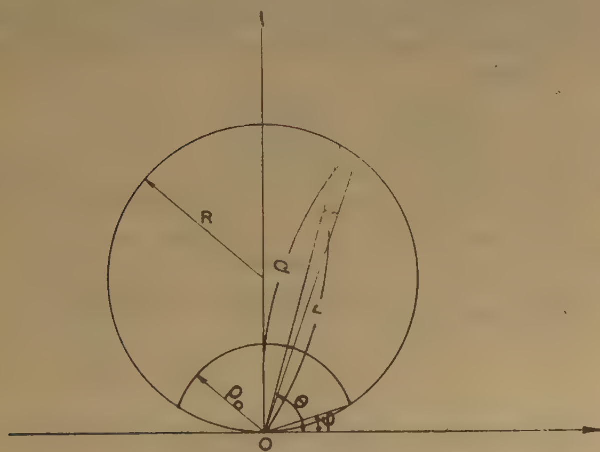


Fig. 2.

L'énergie potentielle minimum du système correspond donc, selon cette conception, à des micelles ayant toutes 2 N_m molécules.

a) Calculons, pour une demi-micelle, l'énergie d'interaction des chaînes (fig. 2).

Lorsqu'une molécule de savon quitte la solution aqueuse pour s'introduire dans la micelle, elle libère une énergie w_0. Seule la partie paraffinique est à considérer ici, car le groupe polaire reste au contact de l'eau.

Cependant, l'énergie totale, libérée de cette façon, par la constitution d'une demi-micelle de N molécules, n'est pas tout à fait Nw_0, car, dans le modèle choisi, les molécules périphériques restent partiellement mouillées par l'eau. Soit α la fraction d'une molécule périphérique restant au contact de l'eau. L'énergie libérée par une telle molécule est seulement $w_0(1 - \alpha)$.

Calculons le nombre n de molécules périphériques.

Si l est la distance entre deux molécules voisines dans un arrangement hexagonal, le périmètre du cercle passant par la dernière rangée de molécules est :

$$2\pi\left(R - \frac{l\sqrt{3}}{4}\right) \quad nl \qquad (1)$$

R étant le rayon de la micelle.

En désignant d'autre part par σ l'aire occupée par une molécule :

$$\sigma = \frac{\sqrt{3}}{2} l^2 \qquad (2)$$

et, comme l'aire de la base de la micelle est :

$$N.\sigma = \pi.R^2 \qquad (3)$$

on obtient finalement :

$$\left.\begin{array}{l} n = \sqrt{2\pi\sqrt{3}}\,\sqrt{N} - \dfrac{\pi\sqrt{3}}{2} \\ n = 3,3\sqrt{N} - 2,7 \end{array}\right\} \qquad (4)$$

L'énergie cherchée est, pour N molécules :

$$W_0 = (N - n)\, w_0 + n\, w_0\, (1 - \alpha) \qquad (5)$$

soit, en tenant compte de l'expression (4) de n :

$$W_0 = [N - \alpha\,(3,3\sqrt{N} - 2,7)]\, w_0 \qquad (6)$$

l'introduction d'une nouvelle molécule libère donc l'énergie :

$$\frac{dW_0}{dN} = \left(1 - \frac{1,65\,\alpha}{\sqrt{N}}\right) w_0 \qquad (7)$$

b) Toujours pour une demi-micelle, calculons l'énergie $\dfrac{dW_e}{dN} = w_e$ qu'il faut fournir à une molécule pour vaincre les forces électrostatiques en l'introduisant dans l'édifice.

Nous supposerons que le moment électrostatique d'une molécule ne diminue pas lorsqu'on le place dans un champ dépolarisant. En rapprochant, depuis l'infini jusqu'à la distance l, deux dipôles identiques et parallèles de moment m, il faut leur fournir une énergie $\frac{m^2}{Kl^3}$ (K = constante diélectrique du milieu).

Cela posé, pour amener un dipôle en O, point périphérique de la demi-micelle, il faut lui fournir une énergie que nous décomposerons en deux parties.

Une première partie w_{e1} concernera les dipôles déjà présents et plus près de O qu'une certaine limite ρ_0.

En raison des faibles distances qui entrent en jeu, il est raisonnable de la calculer dipôle par dipôle.

La deuxième partie w_{e2}, qui sera calculée par un procédé d'analyse continue, concerne les dipôles dont la distance à 0 est supérieure à ρ_0.

Dans un élément d'aire $r.d\theta.dr$, il y a $\frac{r.d\theta\, dr}{\sigma}$ dipôles (σ = aire occupée par un dipôle).

L'énergie w_{e2} à fournir pour placer un dipôle en O est donc :

$$w_{e2} = \int_{\varphi}^{\pi-\varphi} \int_{\rho_0}^{\rho} \frac{m^2 r\, d\theta\, dr}{K\, r^3\, \sigma} \qquad (8)$$

les quantités r, ρ, φ, θ étant indiquées clairement sur la figure 2.

La résolution de cette intégrale double donne :

$$w_{e2} = \frac{m^2}{\rho_0\, K\, \sigma}(\pi - 2\varphi) + \frac{m^2}{RK\sigma} \log_e \operatorname{tg} \frac{\varphi}{2} \qquad (9)$$

Notons que les bornes ρ_0 et φ sont liées par la relation :

$$\rho_0 = 2\, R \sin \varphi \qquad (10)$$

Faisons maintenant intervenir le nombre N de dipôles présents dans le cercle de rayon R. En nous souvenant de la relation (3), l'équation (9) devient :

$$w_{e2} = \frac{\beta}{\sqrt{N}}\left(\frac{\pi - 2\varphi}{2 \sin \varphi} + \log_e \operatorname{tg} \frac{\varphi}{2}\right) \qquad (11)$$

en posant :

$$\beta = \frac{m^2 \sqrt{\pi}}{k\, \sigma^{3/2}} \qquad (12)$$

Examinons maintenant l'aire S limitée (fig. 2) par le cercle de rayon R et par le cercle de rayon ρ_0, et dans lequelle l'intégration n'a pas été faite.

Si cette aire contient N_0 molécules, on a évidemment :

$$S = N_0 . \sigma \qquad (13)$$

Evaluons φ en fonction de N_0 et N. L'expression exacte de S est :

$$S = R^2 [\pi - \sin 2\varphi - (\pi - 2\varphi) \cos 2\varphi] \qquad (14)$$

Comme φ est en général assez petit, il est avantageux d'utiliser le développement suivant, limité à φ^4 :

$$S = 2\, R^2 \varphi^2 \left[\pi - \frac{4}{3}\varphi - \frac{\pi \varphi^2}{3} + \ldots\right] \qquad (15)$$

et, en tenant compte des relations (3) et (12) :

$$\varphi^2 \left[\pi - \frac{4}{3}\varphi - \frac{\pi}{3}\varphi^2 + \ldots\right] = \frac{\pi}{2} \cdot \frac{N_0}{N} \qquad (16)$$

Résolue par rapport à φ, cette relation s'écrit aussi :

$$\varphi = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\frac{N_0}{N}\right)^{1/2}\left[1 + \frac{\sqrt{2}}{3\pi}\left(\frac{N_0}{N}\right)^{1/2} + \frac{20 + 3\pi^2}{36\,\pi^2} \cdot \frac{N_0}{N}\right] \qquad (17)$$

ce qui entraîne pour w_{e2} l'expression :

$$w_{e2} = \frac{\beta}{\sqrt{N_0}}\left[\frac{\pi}{\sqrt{2}} + \frac{1}{2}\sqrt{\frac{N_0}{N}}\ \mathrm{L}\ \frac{N_0}{N} - \left(\frac{4}{3} + \frac{3}{2}\log_e 2\right)\sqrt{\frac{N_0}{N}} + \frac{1}{3\pi\sqrt{2}} \cdot \frac{N_0}{N}\right] \qquad (18)$$

Le choix de No ne s'impose pas, mais il paraît cependant convenable de le choisir entre 4 et 10.

Par exemple, si l'on choisit No = 8, il faut considérer les sept plus proches voisins situés d'un même côté d'une droite passant par la molécule de référence. Il y a alors :

3 molécules à la distance l
3 molécules à la distance $l\sqrt{3}$
1 molécule à la distance $2\, l$

et :

$$w_{e1} = \frac{m^2}{Kl^3}\left(3 + \frac{1}{\sqrt{3}} + \frac{1}{8}\right)$$

ou, en tenant compte des relations (2) et (12) :

$$w_{e1} = \beta \frac{3^{3/4}}{2\sqrt{2\pi}}\left(3 + \frac{1}{\sqrt{3}} + \frac{1}{8}\right) \qquad (19)$$

L'énergie électrostatique totale qu'il faut fournir pour adjoindre un dipôle aux précédents, est donc :

$$w_e = \beta \left[\frac{\pi}{4} + \frac{3^{3/4}}{2\sqrt{2\pi}}\left(3 + \frac{1}{\sqrt{3}} + \frac{1}{8}\right) - \frac{\log_e N}{2\sqrt{N}} - \frac{4}{2\sqrt{N}} + \frac{2}{3\,\pi\, N}\right] \qquad (20)$$

En réunissant, maintenant, les deux énergies calculées [équation (7) et (20)], on obtient :

$$\frac{d(W_0 - W_e)}{dN} = w_0 - 2{,}469\ \beta + 0{,}5\ \beta \frac{\log_e N}{\sqrt{N}} + \frac{1{,}333\ \beta - 1{,}65\ \alpha\ w_0}{\sqrt{N}} - \frac{0{,}2122\ \beta}{N} \qquad (21)$$

Cas d'une couche monomoléculaire de savon.

Il est logique de considérer une couche monomoléculaire de savon comme formée par les molécules amenées sur place une à une. La formation de cette couche permet donc de retrouver l'énergie que nous venons de calculer, à ceci près que, N étant très grand, nous devons ne considérer que les deux premiers termes de la relation (21). De plus, la valeur de w_0 doit être légèrement modifiée. En effet, TRAUBE ([11]) a estimé à $4{,}4.10^{-14}$erg l'énergie libre d'absorption d'un groupement $-CH_2-$ faisant partie de la chaîne hydrocarbonée d'un acide gras. Mais, l'un de nous ([12]) a montré que dans le cas des corps superficiellement actifs, l'énergie libre d'adsorption à l'interface eau-paraffine était en général supérieure à ce qu'elle est à l'interface eau-air. De ce fait, la valeur de w'_0 calculée à partir de l'énergie de TRAUBE est inférieure à w_0, énergie libre d'adsorption d'une molécule de savon quittant le sein de la solution pour s'introduire dans une micelle.

Or, si $\Delta\gamma$ est l'abaissement de la tension superficielle dû à la pression de cette couche, cette même énergie s'exprime par $-\sigma.\Delta\gamma$, d'où :

$$-\sigma.\ \Delta\gamma = w'_0 - 2{,}469\ \beta \qquad (22)$$

ce qui permet, dans la relation (21) d'éliminer :

$$\beta = \frac{w'_0 + \sigma.\ \Delta\gamma}{2{,}469} \qquad (23)$$

Masse d'une micelle.

A l'équilibre, l'énergie d'adjonction d'une nouvelle molécule étant nulle, on a :

$$\psi + 0{,}2025 \frac{\log_e N}{\sqrt{N}} + \frac{0{,}54 - 1{,}65\ \alpha\ \psi}{\sqrt{N}} - \frac{0{,}086}{N} = 1 \qquad (24)$$

en posant :

$$\psi = \frac{w_0}{w'_0 + \sigma\Delta\gamma}$$

Cette relation permet donc, dans les hypothèses considérées, de calculer le nombre $2\ N_m$ de molécules présentes dans une micelle, pourvu que l'on connaisse ψ et α.

La valeur de α (proportion de la surface latérale d'une molécule périphérique mouillée par l'eau) doit être raisonnablement comprise entre 1/3 et 1/2.

Le paramètre ψ, par contre, est plus difficile à estimer.

Confrontation avec quelques résultats expérimentaux.

DEBYE ([8]) a mesuré, par diffusion de la lumière, les valeurs de $2\ N_m$ pour une solution aqueuse de chlorhydrate de laurylamine, dans laquelle il ajoutait de faibles quantités de chlorure de sodium.

Ces valeurs, indiquées dans la colonne 2 du tableau suivant, permettent de calculer ψ dans les deux hypothèses :

$\alpha = 1/3$ et $\alpha = 1/2$ (colonnes 3 et 4)

L'un de nous, par ailleurs, a mesuré les tensions superficielles γ des mêmes solutions et a trouvé les valeurs indiquées colonne 5, et conduisant, par différence avec l'eau pure (71,4 dynes/cm à 22°4) aux valeurs de $\Delta\gamma$ figurant colonne 6.

TABLEAU concernant les données connues sur les solutions aqueuses de chlorhydrate de laurylamine

% ClNa	$2\ N_m$	ψ		γ (dynes/cm)	$\Delta\gamma$	w_0 (ergs)	
		$\alpha = 1/3$	$\alpha = 1/2$			$\alpha = 1/3$	$\alpha = 1/2$
1	2	3	4	5	6	7	8
0	56	0,8632	0,9163	27,8	43,9	$52{,}0.10^{-14}$	$55{,}2.10^{-14}$
0,01574	93	0,8796	0,9199	26,7	45	53,5	55,7
0,02374	110	0,8849	0,9218	26,1	45,6	53,7	56,0
0,04598	141	0,8927	0,9251	25,4	46,3	54,4	56,3

L'aire σ occupée par une molécule de savon dans une couche adsorbée n'est pas directement mesurable par les techniques habituelles d'étude des couches insolubles, une désorption accompagnant ici la compression. De ce fait, on doit se contenter d'un ordre de grandeur, que nous prendrons, comme W. D. HARKINS [10] égal à 27 Å², bien que la valeur de σ doive varier avec la concentration en sel.

Dans ces conditions, on trouve pour w_0 les valeurs indiquées dans les colonnes 7 et 8 du tableau, valeurs qui sont effectivement un peu supérieures à w'_0 ($w'_0 = 48{,}4.10^{-14}$ erg).

Conclusion.

Pour perfectionner cette théorie, il y aurait lieu de tenir compte également d'autres facteurs, que nous avons négligés, comme l'énergie cinétique et la concentration des molécules dans la solution.

Déjà, dans sa forme actuelle, les ordres de grandeurs trouvés sont convenables. L'impossibilité de certaines mesures nous a empêchés d'en tirer pleinement parti.

BIBLIOGRAPHIE

(1) J. STAUFF. — *Koll. Zeit.* (1939), **89**, 224.
(2) KIESSIG et PHILIPPOFF. — *Natur. Wiss.* (1939), **27**, 593.
(3) D. G. DERVICHIAN. — *J. Chim. Phys.* (1941), **38**, 63 ; *C. R.* (1943), **217**, 299.
D. G. DERVICHIAN et F. LACHAMPT. — *Bull. Soc. Chim.* (1944), **12**, 189-206.
(4) J. W. MC BAIN et C. S. SALMON. — *J. Am. Chem. Soc.* (1920), **42**, 426.
J. W. MC BAIN, L. H. LAZARUS et A. V. PITTER. — *Z. Phys. Chem.* (1930), **147 A**, 87.
J. W. MC BAIN, R. D. VOLD et M. J. VOLD. — *J. Am. Chem. Soc.* (1938), **60**, 866.
J. W. MC BAIN. — *Nature* (1940), **145**, 702.
(5) LOTTERMOSER et coll. — *Koll. Beihefte* (1937), **45**, 253 et 303.
(6) G. S. HARTLEY. — *Aqueous solutions of paraffin chain salts* (1936). Paris, Hermann Ed.
(7) P. A. THIESSEN. — *Zeit. Phys. Chem.* (1931), **156 A**, 457.
P. A. THIESSEN et SPYCHALSKI. — *Zeit. Phys. Chem.* (1931), **156 A**, 435.
(8) P. DEBYE. — *J. Phys. Colloid. Chem.* (1949), **53**, n° 1, 1-8.
P. DEBYE. — *Chem. Wbl, Nederl.* (1948), **44**, 337-338.
(9) P. A. REBINDER et N. N. PETROV. — *Courr. Ac. Sc. U.R.S.S.* (section mécanique) (1937), 1085.
P. A. REBINDER et coll. — *Viscosité des liquides et des solutions colloïdales*, U.R.S.S. (1944), 2-173.
(10) N. D. HARKINS. — *The Physical chemistry of surface films* Reinhold publish-corp., New-York (1952), 298-321.
(11) N. K. ADAM. — *The Physics and chemistry of surfaces.* 3 Ed. Edition (1941), Oxford University Press, 121-122.
(12) J. et L. GUASTALLA, D. L. LUZZATTI, H. L. ROSANO et L. SARAGA. — *C. R.* (1950), **231**, 220-222.
H. L. ROSANO. — *Mém. Serv. Chim. Etat* (1951), **36**, 335-341.
L. P. GUASTALLA. — *Mém. Serv. Chim. Etat* (1952), **37**, 45-54.

SUR L'ÉTUDE EXPÉRIMENTALE DES SOLUTIONS MACROMOLÉCULAIRES PAR LA DIFFUSION DE LA LUMIÈRE — III. LA MESURE EXPÉRIMENTALE DU RAPPORT DE RAYLEIGH. APPLICATION AU BENZÈNE

par Sylvanie GUINAND et Jacques TONNELAT

(Laboratoire de Biologie physico-chimique de la Faculté des Sciences. Institut de Biologie physico-chimique.)

Manuscrit reçu le 12-7-54

SOMMAIRE

Rappel des formules pratiquement utilisées dans la mesure du rapport de Rayleigh et mise en évidence des grandeurs y figurant. Examen de la correction d'indice à faire sur le faisceau incident et sur le faisceau diffusé suivant le montage optique réalisé. Tableau des valeurs publiées pour le rapport de Rayleigh du benzène. En général les mesures ne prêtent à aucune critique. Des considérations théoriques rendent plus vraisemblable la valeur « faible ».

La détermination du poids moléculaire d'un corps en solution au moyen de la diffusion de la lumière exige la mesure de son pouvoir diffusant, pouvoir diffusant qui est donné par le rapport de Rayleigh dont nous rappelons plus loin la définition. Mais cette mesure appelle, entre autres corrections, celle due au fait que le faisceau incident et le faisceau diffusé sont réfractés à l'entrée et à la sortie de la cuve contenant les liquides. Ces corrections modifient aussi bien les valeurs relatives du rapport de Rayleigh de liquides d'indices différents (benzène, solutions aqueuses) que les valeurs absolues.

On sait que les valeurs du rapport de Rayleigh pour le benzène se groupent en deux séries qui diffèrend de 50 %. Zimm [30] a émis l'idée que la divergence entre ces deux groupes de valeurs était due à l'omission par les auteurs anciens de la correction d'indice sur le faisceau diffusé, cette correction n'ayant été explicitée que récemment [6, 3]. Rousset et Lochet [24] ont montré depuis, que d'une façon générale, ces corrections n'intervenaient pas dans le cas des mesures de brillance (mesures qui donnent la valeur « faible »). Nous nous proposons dans cet article d'examiner en détail les conditions d'optique géométrique réalisées dans les montages utilisables pour les déterminations directes du rapport de Rayleigh par les mesures d'intensité diffusée.

I. Définitions.

Les formules de base exprimant le pouvoir diffusant d'un fluide font apparaître le rapport $I_{90°}/I_0$ de l'intensité diffusée dans une direction donnée par une molécule à l'intensité reçue par cette molécule [5, 29]. Ce rapport présente une valeur définie pour chaque sorte de molécule. On peut étendre la même notion à un cube unité du fluide. Dans ce cas on considère l'intensité reçue par unité de surface dans le plan d'observation, c'est-à-dire l'éclairement E, et l'intensité diffusée par unité de surface dans la direction normale, c'est-à-dire la brillance dans cette direction. Ce rapport $\mathcal{R} = \frac{i_{90°}}{i_0} = \frac{\mathcal{B}}{E}$ a reçu le nom de rapport de Rayleigh.

Il faut remarquer que pour l'établissement des formules théoriques on suppose toujours que l'onde incidente est plane. Or on utilise en fait un faisceau plus ou moins convergent d'ouverture 2 α. Nous pouvons assimiler ce faisceau à une infinité d'ondes planes faisant avec la direction de propagation un angle compris entre 0 et α. Expérimentalement, pour chacune des ondes planes on n'observe plus $i_{90°}$ mais $i_{\gamma\theta}$, $i_{\gamma\theta}$ étant l'intensité dans une direction faisant avec la normale un angle compris entre 0 et α dans un plan quelconque. $i_{\gamma\theta}$ qui présente un extrêmum pour $i_{90°}$, est stationnaire dans son voisinage. On peut substituer $i_{\gamma\theta}$ à $i_{90°}$ tant que α peut être confondu avec son sinus ($\alpha < 3°$ environ).

La mesure du rapport de Rayleigh consiste habituellement en une mesure de comparaison du pouvoir diffusant à déterminer soit avec celui d'un diffuseur solide étalonné d'autre part, soit avec celui d'un autre fluide dont le rapport de Rayleigh est déduit de considérations théoriques [26]. Suivant le montage on procède à une comparaison de brillance ou à une comparaison de flux. Dans le premier cas, les mesures se font visuellement ou à l'aide d'une émulsion pho-

tographique exposée directement à la source diffusante. Dans le second cas le récepteur est une cellule photoélectrique ou une chambre photographique munie d'un objectif.

Considérons d'abord le cas où l'on observe des brillances. Nous renvoyons à l'article de ROUSSET et LOCHET ([25]) pour une étude détaillée. Nous nous bornerons à rappeler la formule à utiliser, mais en y laissant toutefois figurer les éclairements.

Le rapport de RAYLEIGH du fluide étudié est :

$$\mathcal{R} = \frac{\mathcal{B}}{a\,E}$$

$\mathcal{B}$ étant la brillance du volume diffusant et E l'éclairement dans le plan d'observation, a la largeur du faisceau incident. La brillance du diffuseur étalon de facteur de diffusion k, placé dans le même plan mais d'éclairement E', sera :

$$\mathcal{B}' = k\,E'\,\frac{\sqrt{2}}{2\pi}.$$

d'où :

$$\mathcal{R} = \frac{\mathcal{B}}{\mathcal{B}'}\,\frac{E'}{E}\,\frac{1}{a}\,\frac{k\sqrt{2}}{2\pi}. \qquad (1)$$

Considérons maintenant le cas où l'on mesure des flux.

Une source ponctuelle rayonnant dans toutes les directions donne sur un plan un éclairement proportionnel à l'intensité et inversement proportionnel au carré de la distance. Mais dans aucun montage on n'utilise le rayonnement libre de la source : un faisceau dirigé, transportant un flux Φ_0, forme dans un plan d'observation (ou à l'infini) une image de largeur a et de hauteur h_0 dont l'éclairement est :

$$E = \frac{\Phi_0}{a\,h_0}.$$

D'autre part la brillance d'un élément de surface du volume diffusant est pratiquement définie par le quotient du flux Φ diffusé dans un angle solide Ω, délimité par les dimensions de l'appareil récepteur, par cet angle solide. La brillance doit être rapportée à l'unité de surface d'un volume d'épaisseur unité :

$$\mathcal{B} = \frac{1}{abh}\,\frac{\Phi}{\Omega}.$$

Par construction l'appareil définit un faisceau d'observation de largeur b dont la hauteur h_d peut être inférieure ou supérieure à la nauteur h_0 du faisceau incident. Dans la première hypothèse (fig. 1 a) la hauteur h du faisceau diffusé est égale à h_d. Dans la seconde hypothèse (fig. 1 b) h est égale à h_0. On a donc :

$$\mathcal{R} = \frac{\Phi}{\Phi_0}\,\frac{h_0}{h}\,\frac{1}{b}\,\frac{1}{\Omega}, \quad (2) \text{ avec } h \leq h_0.$$

On voit que dans cette nouvelle expression du rapport de RAYLEIGH la largeur du faisceau incident a n'apparaît plus ; d'autre part on remarque que les caractéristiques des faisceaux incident et diffusé n'interviennent pas de la même manière.

Enfin le rapport de RAYLEIGH est lié à la turbidité (absorption dite apparente ou conservative) par la relation $\tau = \frac{8\pi}{3}\mathcal{R}\frac{2+\rho_u}{1+\rho_u}$ qui se réduit à $\tau = \frac{16\pi}{3}\mathcal{R}$ pour $\rho_u = 0$, c'est-à-dire dans le cas de petites particules isotropes. On voit donc qu'on peut à partir de mesures de transmission calculer la valeur de $\mathcal{R}$. Cette méthode ne s'applique théoriquement qu'au cas des fluides constitués par de *petites* particules

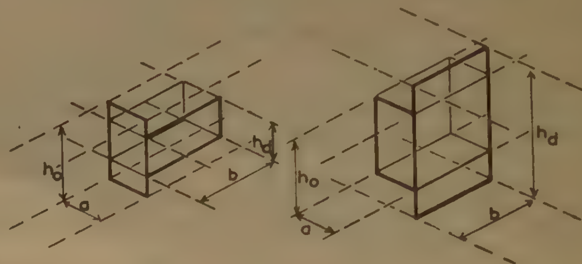


Fig. 1 a. Fig. 1 b.

diffusant indépendamment les unes des autres. S'il n'en est pas ainsi son application est sujette à des corrections ([9, 11]).

II. Corrections d'indices.

Toutes les formules précédentes ont été établies en supposant que le milieu diffusant avait le même indice que le milieu d'observation, or il n'en est pratiquement ainsi que dans le cas des gaz. Pour les liquides le faisceau incident à l'entrée de la cuve et le faisceau diffusé à la sortie subissent une réfraction sauf avec des cuves sphériques de grandes dimensions. Aussi est-il généralement nécessaire de procéder à des corrections qui dépendent des conditions optiques dans lesquelles on opère.

Nous considérerons séparément le faisceau incident et le faisceau diffusé, car dans un cas il s'agit d'un éclairement et dans l'autre d'une brillance. Il convient de rappeler la différence qui existe entre ces deux grandeurs :

Un *éclairement* est le quotient d'un flux par une surface. Tant qu'on peut confondre avec son sinus l'angle α définissant l'ouverture du cône limitant le flux, l'éclairement est indépendant de cet angle si le

flux total est constant. Si inversement le flux par unité d'angle est constant, l'éclairement est proportionnel au carré de l'angle (quand on ne peut plus confondre l'angle avec son sinus, l'éclairement augmente encore avec l'angle, mais plus lentement, suivant une loi en $\cos^2 \alpha$).

La *brillance* d'une source est le quotient de l'intensité émise dans une direction par la surface de la source $\mathcal{B} = I/S$. Or l'intensité dans une direction est le quotient d'un flux par un angle solide (en toute rigueur, c'est la limite de ce quotient pour un angle infiniment petit). Pour un flux total donné, émis par un diffuseur, la brillance varie donc suivant l'ouverture du cône dans lequel il est réparti même si l'angle d'ouverture α est très petit, à l'inverse de ce qui a lieu pour un éclairement.

On ne peut donc admettre *a priori* qu'une modification de comportement optique du faisceau incident sera automatiquement compensée par une modification correspondante du faisceau diffusé. Il y a lieu d'examiner chaque montage particulier.

Faisceau incident.

Un système de lentilles donne de la fente-source une image dans le plan d'observation. Supposons que l'on mesure par un procédé quelconque l'éclairement dans ce plan. Si l'on place ensuite dans la région d'observation une cuve de dimensions finies contenant le liquide à étudier d'indide n par rapport à l'air, l'image est déplacée et l'éclairement dans le plan d'observation est modifié.

On peut négliger le déplacement de l'image dans les cas suivants :

a) si on mesure des flux au moyen d'une cellule photoélectrique (Harrand [15]), à condition que h_0 ne soit pas sensiblement modifié ou que h_d soit supérieur à h_0 ;

b) si on mesure des flux au moyen d'un appareil photographique (Sunanda Bai,[26]) ; l'image obtenue sur l'émulsion sensible n'étant pas uniforme, il sera nécessaire d'apprécier le noircissement moyen de l'image ;

c) si on mesure une brillance visuellement (Martin et Lehrmann, [17]) ; l'œil appréciera la moyenne de la brillance de l'image observée.

Mais un montage parfaitement correct exige que l'image de la source soit ramenée dans le plan d'observation. Ce résultat peut être obtenu par plusieurs procédés que nous allons examiner.

A. *Cas des brillances.*

1°) *Interposition d'une lentille correctrice* (Cabannes et Daure, [4]). La lentille placée contre le dioptre d'entrée dans la cuve est choisie de manière à faire converger le faisceau au même endroit que s'il n'y avait pas de liquide réfringent, c'est-à-dire de manière à toujours former l'image de la source dans le plan d'observation. Examinons les dimensions de cette image (voir fig. 2) : l'image formée par la lentille principale L serait en P_0 dans un gaz et se trouverait transportée en P dans le liquide réfringent en

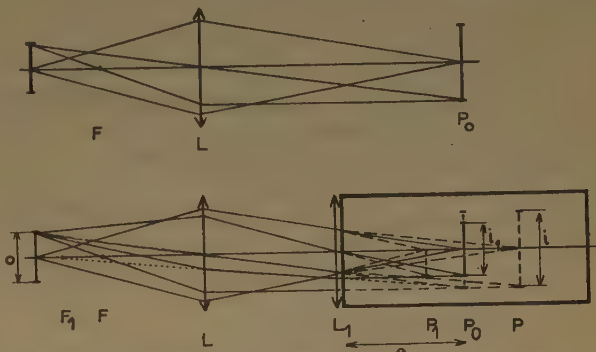


Fig. 2.

l'absence de la lentille correctrice L_1. L'image dans les deux cas a la même hauteur i. La lentille L_1 donne de l'objet virtuel située en P_0 une image réelle qui dans l'air serait en P_1 et qui dans le liquide réfringent est repoussée en P_0 dans le plan d'observation. On a :

$$\frac{i_1}{i} = \frac{p'_1}{p_1}$$

avec $p_1 = e$ et $p'_1 = e/n$, donc :

$$\frac{i_1}{i} = \frac{1}{n}.$$

Les dimensions linéaires de l'image primitive sont divisées par n et sa surface par n^2. Dans le plan d'observation l'éclairement est n^2 fois plus grand que dans le gaz de comparaison, ici le chlorure d'éthyle qui a été lui-même comparé à un verre diffusant placé dans l'air.

2°) *Mesure de l'éclairement au sein du liquide* à étudier (Peyrot, [21]). Le diffuseur étalon solide est immergé dans le liquide étudié ; la marche des rayons lumineux est donc la même lors de la mesure sur l'étalon et sur le liquide diffusant (voir fig. 3). La méthode n'appelle pas de correction.

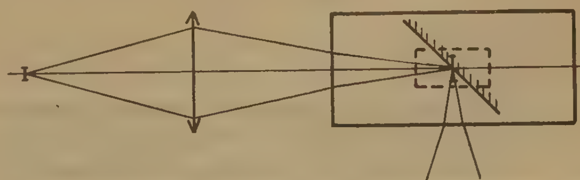


Fig. 3.

3°) *Utilisation d'une cuve additionnelle* équivalente (VAUCOULEURS, [31]). Lors de la mesure de l'éclairement sur le diffuseur solide étalon, on interpose sur le faisceau incident une cuve remplie du liquide à étudier et de longueur telle que le chemin optique soit toujours le même (voir fig. 4).

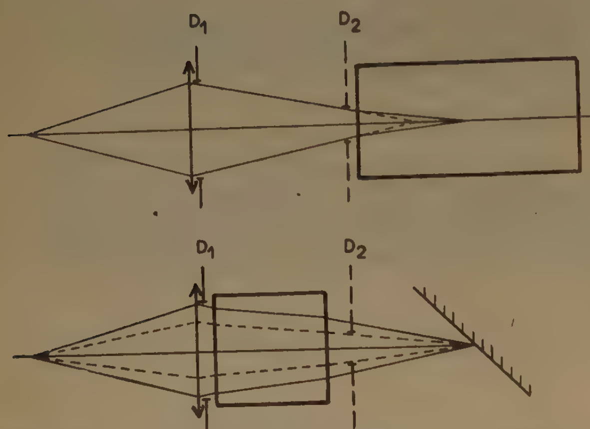


Fig. 4.

L'image se forme toujours dans le même plan et conserve les mêmes dimensions que lorsque l'on étudie le liquide diffusant, mais l'ouverture du faisceau incident n'est pas nécessairement la même : L'éclairement sera modifié ou non suivant l'emplacement du diaphragme limitant le faisceau : *a)* il restera inchangé si le diaphragme est placé avant la cuve compensatrice en D_1 ; *b)* il sera n^2 fois plus petit pour le diffuseur placé dans l'air si le diaphragme est situé après la cuve compensatrice en D_2.

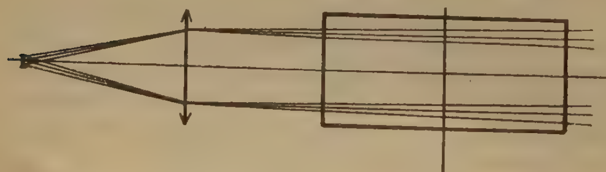


Fig. 5.

4°) *Utilisation d'un faisceau de lumière parallèle.* Dans ce cas on ne forme pas d'image dans le plan d'observation mais on observe l'éclairement de sections planes du faisceau ayant sensiblement la même dimension (fig. 5).

5°) *Déplacement de la lentille.* On peut déplacer la lentille formant l'image de la fente source de manière à ramener cette image, dont les dimensions seront alors modifiées, dans le plan d'observation quel que soit l'indice du milieu diffusant. Si l'ouverture du faisceau est définie par un diaphragme placé avant la lentille (le condenseur joue en général le rôle de diaphragme), l'énergie transportée par le faisceau est constante ; l'éclairement dans le plan d'observation est inversement proportionnel à la surface de l'image.

Soit o la grandeur de la fente-source, et i celle de l'image formée dans l'air dans le plan d'observation, on a (voir fig. 6) :

$$\frac{i}{o} = \frac{p'}{p} = \frac{f}{p - f} \text{ puisque } \frac{1}{p} + \frac{1}{p'} = \frac{1}{f}.$$

Si nous appelons d la distance source-image, $p + p' = d$, p est la racine de l'équation $p^2 - d.p + d.f = 0$ déterminée par les conditions de figure.

Lorsque l'on introduit le milieu diffusant d'indice n, la marche des rayons est modifiée. Pour obtenir l'image de la source dans le même plan il faut déplacer la lentille qui donne une image de hauteur différente i_1. On aura :

$$\frac{i_1}{o} = \frac{p'_1}{p_1} = \frac{f}{p_1 - f}, \text{ d'où } \frac{i_1}{i} = \frac{p - f}{p_1 - f}. \quad (3)$$

Pour le calcul de p_1, la distance géométrique de la lentille à l'image doit être remplacée par le chemin optique et l'on a $p_1 + p'_1 = d - e \times \dfrac{n - 1}{n}$.

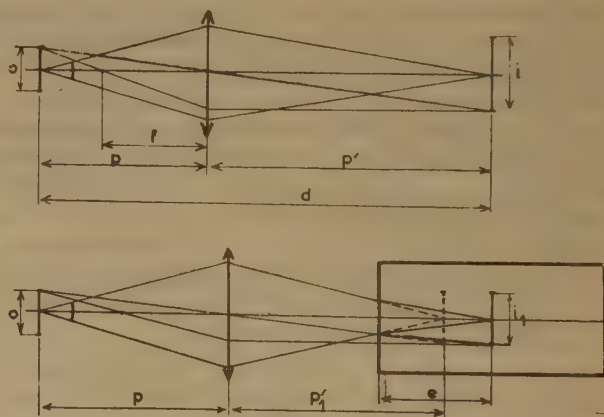


Fig. 6.

p_1 est la racine de l'équation :

$$n\, p_1^2 - \left(d - e\frac{n-1}{n}\right)p_1 + \left(d - e\frac{n-1}{n}\right)f = 0$$

correspondant à la racine choisie pour p. La surface de l'image sera réduite dans le rapport :

$$\frac{a_1\ h_{o1}}{a\ h_o} = \left(\frac{p-f}{p_1-f}\right)^2. \qquad (4)$$

L'étude de cette expression dans le cas général est malaisée, mais le calcul de sa valeur numérique dans chaque cas particulier ne présente aucune difficulté. Quand le dioptre est placé contre la lentille (cas de CABANNES), ce rapport atteint n^2 (2,25 pour le benzène). Il est encore de l'ordre de 1,2 pour une cuve d'eau de faible longueur devant la distance dioptre-cuve.

B. *Cas des flux.*

Il est nécessaire, d'après la formule (2), d'examiner les altérations possibles des grandeurs Φ_o et h_o.

Avec les deux premiers procédés indiqués plus haut (lentille compensatrice et étalonnage au sein du liquide étudié), les deux grandeurs seraient inchangées. Avec le procédé de la cuve additionnelle (3°), h_o n'est jamais modifiée ; Φ_o n'est pas modifié si le diaphragme est en D_1, il est n^2 fois plus petit dans l'air si le diaphragme est en D_2. Avec un faisceau de lumière parallèle [3, 6, 9], Φ_o est conservé, la hauteur h_o du faisceau est pratiquement constante si la source est suffisamment ponctuelle ou s'élimine si h_d est supérieur à h_o (fig. 1 b). Avec le procédé du déplacement de la lentille [11], le flux Φ_o est conservé, la variation de h_o est donnée par la formule (3) ; cette variation est sans conséquence si h_d est supérieur à h_o.

2° Faisceaux diffusé.

a) Commençons par examiner ce qui se passe quand on observe une *brillance*.

La brillance de la source S observée en A dans la direction Sx (voir fig. 7) est le quotient du flux émis

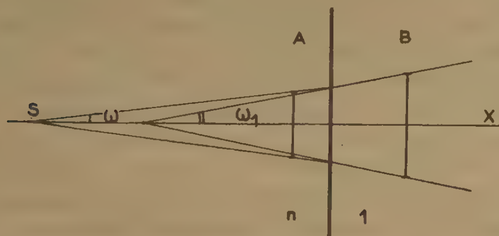


Fig. 7.

dans l'angle solide Ω d'ouverture $2\,\omega$ par cet angle : $\mathcal{B} = \Phi/2\,\pi\,\omega^2$. Si on observe en B dans un milieu moins réfringent (d'indice $1/n$ par rapport au précédent) à travers un dioptre plan, les rayons qui délimitaient l'angle solide considéré sont réfractés et s'écartent en formant entre eux un angle $\omega_1 > \omega$; la brillance observée en B sera $\mathcal{B}_1 = \dfrac{\Phi}{2\pi\omega_1^2}$, donc B_1 est inférieur à B. En première approximation $\omega_1 = n\,\omega$, donc la brillance mesurée dans l'air est n^2 fois plus faible que celle que l'on observait dans un milieu d'indice n.

En conséquence si dans la détermination du rapport de RAYLEIGH aucun dispositif n'est prévu pour obvier à cet épanouissement du faisceau diffusé, la valeur mesurée doit être multipliée par n^2 ; cette correction peut éventuellement compenser celle qui est à faire sur le faisceau incident quand le diaphragme est placé en D_1 (montage type VAUCOULEURS).

CABANNES et DAURE [4] ont introduit une lentille supplémentaire L_2 qui rétablit la convergence des rayons lumineux. Avec leur montage on observe la brillance de l'image du faisceau formée sur un œilleton : pour un milieu diffusant de même indice que l'air, l'image d'une longueur unité a une certaine dimension ; pour un fluide plus réfringent, tout se passe comme si le milieu diffusant était rapproché de la lentille L_2 d'une distance z telle que $\dfrac{d}{d-z} = n$ (voir fig. 8). L'effet de la lentille supplémentaire est de donner une image du faisceau incident dans le plan initial, les dimensions linéaires de cette image étant n fois plus grandes que celles de l'objet initial.

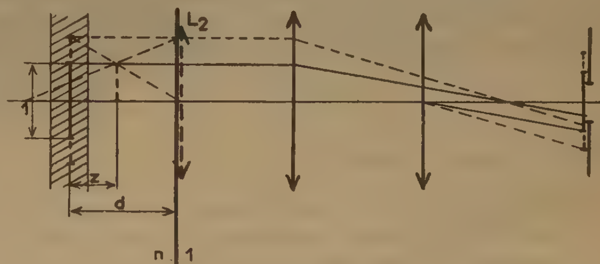


Fig. 8.

Donc l'image de l'unité de surface formée dans le plan de l'œilleton sera n^2 fois plus petite. Cette correction compense celle qu'il y a lieu de faire sur l'éclairement dans le plan d'observation (voir p. 541).

Dans le montage type PEYROT on opère toujours dans les mêmes conditions, il n'y a donc pas lieu de faire de correction.

b) Lorsqu'on mesure des *flux*, la nécessité de faire intervenir une correction d'ouverture dépend avant tout de l'emplacement du diaphragme limitant le faisceau diffusé.

Si le diaphragme est à l'intérieur de la cuve ou dans le plan du dioptre (fig. 9) le flux est défini de la même façon dans tous les cas : il n'y a aucune correction à faire.

Mais pratiquement le diaphragme est le plus souvent dans l'air. Le rapport du flux dans l'air et dans le milieu, émis à partir de 0 et capté par le récepteur est égal au rapport des carrés des angles au sommet ω et ω_1 des cônes délimitant le flux (voir fig. 10) ; pour l'application de la formule (2) il faut prendre $\Omega_1 = 2\pi\omega_1^2$, dans le cas du fluide et $\Omega = 2\pi\omega^2$ dans le cas du diffuseur situé dans l'air. Carr et Zimm [6] d'une part, Brice, Halver et Speiser

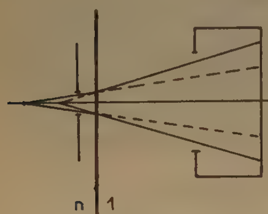


Fig. 9.

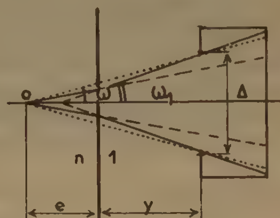


Fig. 10.

d'autre part [3] ont donné indépendamment une expression du rapport Ω/Ω_1. Nous l'exprimerons sous une forme légèrement différente. Pour une ouverture assez faible on a dans l'air :

$$\omega = \frac{\Delta}{y + e},$$

dans un milieu d'indice n :

$$\omega_1 = \frac{\Delta}{y + \frac{e}{n}},$$

donc :

$$\left(\frac{\omega}{\omega_1}\right)^2 = \left(\frac{ny + e}{y + e}\right)^2.$$

Le flux provenant d'un milieu réfringent est vu sous un angle solide plus petit que le flux provenant d'un diffuseur placé dans l'air : leur rapport n'est égal à 1 que lorsque y est peu différent de zéro, c'est-à-dire lorsque le diaphragme définissant le faisceau est contre le dioptre, ce qui ramène au cas précédent ; il atteint la valeur n^2 lorsque e est négligeable devant y, c'est-à-dire lorsqu'on utilise une cuve d'épaisseur faible devant la distance d'observation.

En fait le volume diffusant est très loin d'être ponctuel comme le suppose la figure 11. Le faisceau diffusé est en effet défini par deux diaphragmes successifs : ces diaphragmes peuvent être réels tous les deux [3, 31], ou bien l'un d'eux peut être l'image virtuelle d'un diaphragme d'entrée dans l'appareil récepteur [6, 11]. Le second procédé a l'avantage de définir d'une façon plus précise la longueur du volume diffusant en son milieu et de diminuer ce que l'on peut appeler la zone de pénombre. Les points situés dans cette zone ne sont pas vus par l'appareil récepteur sous le même angle solide que les points de la zone centrale. D'autre part, la longueur utile b du volume diffusant, qui est définie par la largeur du faisceau diffusé, varie avec l'indice du liquide étudié. Brice, Halwer et Speiser [3] et Carr et Zimm [6] ont donné des formules de correction approchées équivalentes. Le problème a été traité plus en détail par Hermans et Levison [16] qui ont étudié en outre l'influence de la zone de pénombre. Ils ont montré que, quelle que soit la forme de la cuve (à faces planes ou cylindriques) et la distance des diaphragmes, le facteur de correction total, tenant compte aussi bien de l'épanouissement du faisceau diffusé que de la correction de longueur utile du volume diffusant, doit être pris égal à n^2 à condition que le faisceau incident soit assez haut pour que le volume diffusant soit limité par les rayons extrêmes du faisceau diffusé ($h_o > h_d$).

Si la hauteur du faisceau incident est inférieure à celle de la zone centrale, il n'y a pas de zone de pénombre en hauteur. Le facteur de correction pourra cependant être pris égal à n^2 avec une cuve à faces planes si e est négligeable devant y.

III. Rapport de Rayleigh du benzène.

Pour pouvoir mesurer couramment le rapport de Rayleigh des solutions, on les compare à divers liquides purs tels que le benzène, l'éther, le sulfure ou le tétrachlorure de carbone. Depuis quelques années on se réfère fréquemment à des solutions de polymères de synthèse (polystyrène) ou à des suspensions de silice colloïdal (Ludox) [18] et même à des solutions de saccharose [1, 30]. Cependant le benzène reste l'étalon général de référence. Si en effet les solutions de macromolécules présentent l'avantage de pouvoir être étudiées également par des méthodes de transmission [ce qui permet un recoupement avec les mesures de diffusion [17, 27]], le benzène présente celui de pouvoir être préparé toujours identique à lui-même. On voit donc l'intérêt que présente la détermination de la valeur exacte de son rapport de Rayleigh.

Nous avons rassemblé dans le tableau ci-dessous toutes les valeurs de $\mathcal{R} \times 10^6$ relatives au benzène, actuellement publiées à notre connaissance.

Valeurs du rapport de Rayleigh du benzène (× 10^6) pour λ = 4.358 A à 25°

(a)	(b)	(c)	(d)	(e)	(f)	(g)	(h)	(i)	(j)	(k)	(l)	(m)
Martin Lehrmann	Cabannes Daure	Peyrot	Sunanda-Bai	Blaker Badger Gilmann	Vaucouleurs	Brice Halwer Speiser	Carr Zimm	Doty Steiner	Oth Desreux	Stamm Button	Oster	Trap Hermans
1922	1927	1934	1942	1949	1950	1950	1950	1950	1952	1953	1953	1954
$\mathcal{B}$	$\mathcal{B}$	$\mathcal{B}$	$\mathcal{F}$	$\mathcal{F}$	$\mathcal{B}$	$\mathcal{F}$	$\mathcal{F}$	$\mathcal{F}$	$\mathcal{F}$	$\mathcal{F}$	τ	$\mathcal{F}$
Valeurs obtenues indirectement par comparaison avec :												
Ether	Chlorure d'éthyle		Ether	Sulfure de carbone							Silice colloïdale	
pour une longueur d'onde de :												
4.358 à 20°	5.440 15°		4.358 30°	5.460 25°	4.358 20°							5.460 25°
ramenées à la longueur d'onde 4.358 A à 25°												
29,6	32		27	28	32,6						47,1	41,5
Valeurs obtenues directement												
		34,8				48,5	48,5	48,2	48,4	27,6		

$\mathcal{B}$ indique les mesures de brillance, $\mathcal{F}$ celles de flux et τ les mesures par transmission.

a) et *b)*. — Pour ces mesures relatives, nous avons adopté, pour les valeurs des rapports benzène/éther et benzène/chlorure d'éthyle, celles de Vaucouleurs (31). En utilisant celles de Daure (4), nous obtiendrions en (a) : 27,5 et en (b) : 29,5.

c) et *f)*. — Les mesures de Peyrot ont été effectuées à 24° ; celles de Vaucouleurs à 20°.

e) Ces auteurs n'ont pas fait de mesures sur le benzène, mais nous avons déduit le chiffre indiqué de leurs mesures sur le sulfure de carbone en adoptant la valeur du rapport benzène/sulfure de carbone mesurée par Rousset (24).

k) Stamm et Button ont fait une mesure directe en affaiblissant 10^6 fois le faisceau incident, par des réflexions successives, le rendant ainsi comparable au faisceau diffusé.

l) Oster compare le benzène au « Ludox », solution colloïdale de silice dont il détermine le rapport de Rayleigh par la méthode de transmission mentionnée plus haut.

Remarque. — Nous n'avons pas indiqué sur ce tableau la valeur déterminée par Hadow, Sheffer et Hyde (12) en 1950, à partir de polystyrène en solution dans le benzène. Ces auteurs supposant connu le poids moléculaire déduit de mesures de pressions osmotique, trouvent pour le benzène à 5.460 à 25°, une valeur de 12,4, ce qui conduit à 32,6 pour λ = 4.358. Mais cette méthode ne doit pas être retenue pour des déterminations absolues (et les auteurs ne la présentent pas comme telle) car il n'est pas certain que la solution de polystyrène soit monodispersée ; or, le poids moléculaire dont on adopte la valeur est déduit des mesures de pression osmotique et par suite donne un poids moléculaire moyen en nombre, alors que celui qui intervient dans la formule de Debye sur la diffusion de la lumière correspond au poids moléculaire moyen en poids.

Les mesures qui n'ont pas été faites à la longueur d'onde 4.358 A et à la température de 25° ont été ramenées à ces conditions par le calcul en utilisant : pour la température, le coefficient de Vaucouleurs (31) $\frac{1}{\mathcal{R}}\frac{\Delta\mathcal{R}}{\Delta t} = 0{,}005$; pour la longueur d'onde, le coefficient en $(n^2 - 1)^2 \lambda^{-4}$ qui, dans la relation d'Einstein, exprime la variation de l'intensité en fonction de λ. Il faut remarquer que ce dernier coefficient ne convient pas pour les valeurs expérimentales données par Carr et Zimm aux longueurs d'onde 5.460 et 4.358. En adoptant leur valeur de 16,3 pour 5.460, le calcul conduit à 43,5 pour 4.358, alors que l'expérience donne 48,5. Trap et Hermans (30) obtiennent pour 5.460 une valeur (15,3), voisine de celle de Carr, qui conduit, suivant nos conventions, à une valeur calculée de 41 ; c'est celle que nous avons fait figurer dans le tableau. Cette variation en $(n^2 - 1)^2 \lambda^{-4}$ a été vérifiée systématiquement pour un certain nombre de liquides purs dont le benzène par Rousset et Lochet (24). Mais Carr et Zimm conservent la formule d'Einstein sous sa forme primitive où apparaît le coefficient $n \frac{\partial n}{\partial c}$ et adoptent pour $\frac{\partial n}{\partial c}$ des valeurs provenant de données macroscopiques. Cette manière de faire est incorrecte ainsi que Rousset et Lochet (24) l'ont montré ; nous reviendrons plus loin sur ce point.

En ce qui concerne les corrections d'indice, les déterminations expérimentales des valeurs « fortes » n'appellent pas de discussion, les auteurs ayant appliqué systématiquement ces corrections. Par contre il est nécessaire d'examiner les valeurs « faibles » qui sont très controversées et de voir dans quelle mesure elles sont à l'abri des critiques.

Les mesures expérimentales de Cabannes et Daure d'une part, de Peyrot et de Blaker, Badger et Gilman d'autre part, ont été discutées en détail. Les valeurs obtenues par ces auteurs sont à l'abri des corrections d'indice.

Celles de Martin et Lehrmann et celles de Sunanda Bai appellent quelques restrictions, car les conditions expérimentales dans lesquelles elles ont été effectuées ne sont pas suffisamment précisées. Les premiers ont mesuré l'éther en valeur absolue, le second le benzène par rapport à l'éther, l'éther étant lui-même mesuré par rapport à l'oxygène sous 65 atmosphères (la constante de Rayleigh dans ce cas est déduite de considérations théoriques). Ni les uns ni les autres ne font intervenir l'effet de réfraction qui est loin d'être négligeable, car les substances de comparaison ont des indices très différents du benzène. Il *semble* toutefois que les corrections à l'entrée et à la sortie s'éliminent.

Dans le montage de Vaucouleurs, les corrections à l'entrée et à la sortie s'éliminent avec un diaphragme limitant le faisceau placé en position D_2 entre la cuve compensatrice et le thermostat.

Dans le montage de Harrand, le flux incident est le même pour le diffuseur (carbonate de magnésium) et le benzène, le flux diffusé étant défini comme sur la figure 10. La correction en n^2 a été faite à juste titre.

Stamm et Button [27] ne spécifient pas les corrections qu'ils ont faites, mais nous supposons qu'ils les ont effectuées puisqu'ils en connaissaient la nécessité.

En conclusion de cette revue générale on est amené à penser qu'il n'y a aucune raison d'ordre expérimental d'attacher plus de poids à l'un des groupes de valeur plutôt qu'à l'autre. A l'appui de leur opinion les tenants de chacune de ces valeurs invoquent les mêmes arguments ; ils retrouvent : d'une part la valeur correcte du nombre d'Avogadro N, calculée à partir du rapport de Rayleigh au moyen de la formule d'Einstein, d'autre part, par application de la formule de Debye, les poids moléculaires d'un certain nombre de substances qui ont été étudiées par d'autres méthodes.

En ce qui concerne le premier argument, le fait que l'on puisse l'utiliser dans les deux cas tient à une divergence d'opinions sur la formule théorique à appliquer. La formule initiale d'Einstein ne permet de retrouver la valeur de N qu'à condition d'adopter pour $\mathcal{R}$ la valeur « forte ». Mais Rocard a montré que cette formule appelait une correction ; Zimm l'a critiquée très brièvement [33] en lui reprochant de prendre en considération des perturbations locales dans des domaines de dimension comparables à la longueur d'onde. Or la correction de Rocard consiste précisément à introduire l'indice de réfraction moyen (macroscopique) dans une expression (le dénominateur de la formule de Lorentz-Lorenz) où la formule initiale d'Einstein tenait toujours compte, à tort, des fluctuations locales. La modification ainsi introduite est donc pleinement justifiée. Rousset et Lochet [34] ont fait remarquer en outre que l'on devait procéder à une correction analogue à celle de Rocard quelle que soit l'expression utilisée pour la détermination de $\frac{\partial n}{\partial c}$. En appliquant ainsi la formule d'Einstein corrigée par Rocard, c'est la valeur « faible » qu'il faut adopter pour retrouver la valeur correcte de N.

Quant au deuxième argument concernant l'application de la formule de Debye aux déterminations de poids moléculaire [13], un certain nombre de résultats expérimentaux sont en faveur de la valeur « forte », tels ceux de Halwer, Nutting et Brice [13] pour des protéines de poids moléculaire connu, les nôtres sur la β-lactoglobuline, ceux de plusieurs auteurs [6, 22] sur un échantillon standard de polystyrène. Par contre les mesures de Stamm et Button [27] sur le même échantillon standard les conduisent à adopter la valeur « faible ». Mais il convient de remarquer que si les conditions rigoureuses d'application de la formule d'Einstein-Rocard sont satisfaites dans le cas du benzène puisqu'il s'agit bien de petites particules, il n'en est plus de même pour la formule de Debye appliquée aux solutions macromoléculaires. L'établissement de cette formule exige en effet qu'un petit élément de volume dont les dimensions sont au plus de l'ordre de 20 Å renferme un grand nombre de molécules dont les fluctuations sont indépendantes. Cette condition n'est évidemment pas remplie.

A la suite de l'examen des conditions expérimentales auxquelles nous avons procédé nous voyons que l'on ne peut attribuer la divergence des résultats à l'omission des corrections d'indice et qu'il n'apparaît d'autre part aucune erreur systématique. Le contrôle des valeurs expérimentales au moyen des formules théoriques est en faveur de la valeur faible. Néanmoins en raison des contradictions qui subsistent lors de l'utilisation de la formule de Debye à l'étude des solutions de macromolécules, nous pensons qu'il est actuellement impossible de déterminer des valeurs *absolues* de poids moléculaire par des mesures de diffusion de la lumière.

BIBLIOGRAPHIE

(1) ANACKER E. W. — *J. Coll. Sc.* (1953), **8**, 403.
(2) BLAKER R. H., BADGER R. M. et GILMAN T. S. — *J. Phys. Coll. Chem.* (1949), **53**, 794.
(3) BRICE B. A., HALWER M. et SPEISER R. — *J. Opt. Soc. Am.* (1950), **40**, 768.
(4) CABANNES J. et DAURE P. — *C. R. Ac. Sc.* (1927), **184**, 520.
(5) CABANNES J. — *La diffusion moléculaire de la lumière.* Presses Universitaires (1929).
(6) CARR C. I. et ZIMM B. H. — *J. Chem. Phys.* (1950), **18**, 1616.
(7) DANDLIKER W. B. — *J. Am. Chem. Soc.* (1950), **72**, 5110.
(8) DEBYE P. — *J. Phys. Coll. Chem.* (1947), **51**, 19.
(9) DOTY P., et STEINER R. F. — *J. Chem. Phys.* (1950), **18**, 1211.
(10) GUINAND S., TONNELAT J. — *J. Chim. Phys.* (1952), **49**, 480.
(11) GUINAND S. et TONNELAT J. — *J. Chim. Phys.* (1954), **51**. 276
(12) HADOW H. J., SHEFFER H., et HYDE J. C. — *Can. J. Res.* (1949), **87**, 791.
(13) HALWER M., NUTTING G. C. et BRICE B. A. — *J. Am. Chem. Soc.* (1951), **73**, 2786.
(14) HALWER M., NUTTING G. C. et BRICE B. A. — *J. Chem. Phys.* (1953), **21**, 1425.
(15) HARRAND M. — *Ann. de Phys.* (1953), **8**, 647.
(16) HERMANS J. J. et LEVISON S. — *J. Opt. Soc. Am.* (1951), **41**, 460.
(17) MARTIN W. H. et LEHRMANNS. — *J. Phys. Chim.* (1922), **26**, 75.
(18) MOMMAERTS W. F. H. M. — *J. Coll. Sc.* (1952), **7**, 71.
(19) OSTER G. — *Analytical Chemistry* (1953), **25**, 1165.
(20) OTH A., OTH J. et DESREUX V. — *J. Polym. Sc.* (1953), **10**, 551.
(21) PEYROT P. — *C. R. Ac. Sc.* (1936), **203**, 1512.
(22) RHEES et FOSTER. — *Iowa State Coll. J. Sc.* (1952), **27**, 1.
(23) ROCARD Y. — *Ann. de Phys.* (1928), **10**, 181.
(24) ROUSSET A. et LOCHET R. — *J. Polym. Sc.* (1953), **10**, 319.
(25) ROUSSET A. et LOCHET R. — *J. Chim. Phys.* (1954), **51**, 13.
(26) SUNANDA BAI K. — *Proc. Indian. Ac. Sc.* (1942), **15**, 357.
(27) STAMM R. F. et BUTTON P. A. — *J. Chem. Phys.* (1953), **21**, 1304.
(28) TIETZE F. et NEURATH H. — *J. Biol. Chem.* (1952), **194**, 1.
(29) TONNELAT J. — *J. Chim. Phys.* (1950), **47**, 821.
(30) TRAP H. J. L. et HERMANS J. J. — *Rec. Trav. Chim.*, Pays-Bas, (1954), **73**, 168.
(31) VAUCOULEURS G. DE. — *Ann. de Phys.* (1950), **5**, 213.
(32) ZIMM B. H. — *J. Polym. Sc.* (1953), **10**, 351.

ÉTUDE THÉORIQUE ET EXPÉRIMENTALE DES RELATIONS ENTRE LE POUVOIR CANCÉROGÈNE ET LES PROPRIÉTÉS PHYSICO-CHIMIQUES DES DÉRIVÉS MÉTHYLÉS DES BENZACRIDINES ANGULAIRES (*)

I. — Répartition des Charges, Force Basique et Pouvoir Cancérogène

par O. CHALVET, R. DAUDEL, M. PAGÈS, M. ROUX, N. P. BUU-HOI et R. ROYER
(Institut du Radium, Paris, et Institut de Mécanique Ondulatoire appliquée à la Chimie et à la Radioactivité, Paris)

Manuscrit reçu le 13-7-54

SOMMAIRE

Grâce à la puissante calculatrice électronique du National Physical Laboratory de Teddington on a calculé, selon la méthode des orbitales moléculaires, la répartition des charges électroniques dans divers dérivés méthylés des 5-6 et 7-8 benzacridines. On discute les relations existant entre ces charges et, d'une part les p_K, d'autre part le pouvoir cancérogène de ces substances.

A. Introduction.

Lacassagne et ses collaborateurs (1) ont étudié le pouvoir cancérogène d'un grand nombre de dérivés méthylés des benzacridines angulaires, préparés dans le laboratoire de chimie organique de l'Institut du Radium sous la direction de Buu-Hoï.

La relation suggérée par O. Schmidt (2) entre charge électronique et pouvoir cancérogène a déjà été discutée par plusieurs auteurs dans le cas de ces dérivés.

Mais devant la taille considérable de ces molécules on avait dû se contenter, pour calculer les charges, de méthodes relativement très grossières.

Buu-Hoï, Daudel et Daudel, Lacassagne, Lecocq, Martin et Rudali (3), d'une part, et A. Pullman (4), d'autre part, ont utilisé la technique de la mésomérie avec beaucoup d'approximations supplémentaires.

Greenwood (5) a utilisé la méthode des orbitales moléculaires, mais en se bornant au calcul du 1,2-benzanthracène et en dérivant les charges dans les méthyl benzacridines par perturbation. De plus, le paramètre qu'il a utilisé pour introduire le méthyle :

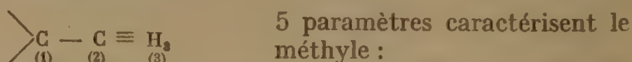
$$k_{CH_3} = -k_N = -1$$

nous semble aujourd'hui considérablement trop élevé.

C'est pourquoi nous avons cru nécessaire de reprendre ce travail dans le cadre de la méthode des orbitales moléculaires L.C.A.O. en utilisant des paramètres empiriques, mais sans autres approximations et par conséquent en recommençant le calcul complet pour chaque corps. Ce travail considérable n'aurait pu être réalisé sans le secours d'une puissante calculatrice électronique, et nous tenons à remercier ici très chaleureusement le Docteur Wilkinson du National Physical Laboratory qui a bien voulu assurer la direction des calculs numériques (**).

B. Choix des paramètres.

1° *Cas du méthyle.* — Les paramètres empiriques du méthyle font encore l'objet de discussions. Nous noterons 1 le carbone porteur du méthyle, 2 le carbone du méthyle et 3 le pseudo-atome H_3 de ce même groupe.



5 paramètres caractérisent le méthyle :

les trois intégrales coulombiennes α_1, α_2 et α_3 et les deux intégrales de résonance γ_{12} et γ_{23} ou encore les intégrales β qui en dérivent :

$$\beta_{12} \text{ et } \beta_{23} \text{ (avec } \beta = \gamma - S\,\bar{\alpha}\text{)},$$

S notant une intégrale de recouvrement. Mulliken, Rieke et Brown (6) ont d'abord proposé de prendre :

$$\beta_{23} = 4\beta^*$$

si β^* représente l'intégrale associée à la double liaison éthylénique. Ce choix revient à prendre :

$$\beta_{23} = 4{,}76\ \beta_{cc}$$

si β_{cc} est l'intégrale de résonance aromatique moyenne (distance 1,39 Å). Ce choix était basé sur des considérations énergétiques et géométriques, mais négligeant les intégrales de recouvrement.

(*) Cette recherche a été subventionnée par la Section du Cancer de « l'U. S. Public Health Service ».

(**) Nous remercions également le Docteur C. Moser qui nous a mis en rapport avec ce laboratoire.

Introduisant celles-ci, MULLIKEN et RIEKE ([7]) ont été conduits à modifier fortement leur proposition initiale. Ils adoptent :

$$\beta_{23} = 1,9\ \beta^*$$

Ce choix est à rapprocher de celui de COULSON et CRAWFORD ([8]) adoptant :

$$\gamma_{23} = 2,5\ \gamma_{cc}$$

Dans une étude antérieure portant sur le toluène CRAWFORD ([9]) avait d'ailleurs adopté :

$$\beta_{23} = 2,5\ \beta_{cc} \quad \text{et} \quad \beta_{12} = 0,7\ \beta_{cc}$$

C'est finalement ce choix qui s'accorde bien avec les deux précédents que nous avons retenu.

Dans ce même travail CRAWFORD avait adopté :

$$\alpha_1 = \alpha_c - 0,1\ \beta \quad \alpha_2 = \alpha_c \quad \alpha_3 = \alpha_c - 0,2\ \beta$$

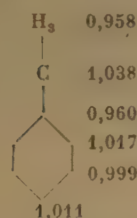
d'après une étude de WHELAND ([10]) (*) portant sur la réactivité du toluène. Dans son article avec COULSON il adopte maintenant :

$$\alpha_1 = \alpha_c \quad \alpha_2 = \alpha_c - 0,1\ \beta \quad \alpha_3 = \alpha_c - 0,5\ \beta$$

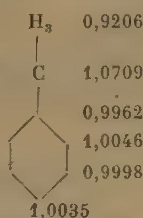
Ce dernier choix n'est pas incompatible avec les conconclusions de JAFFÉ ([11]).

On doit encore noter que ces deux groupes de paramètres α sont en accord avec le moment polaire du toluène. Les répartitions des charges qui leur correspondent sont les suivantes :

Avec le 1er choix



Avec le 2e choix



Qualitativement l'effet du méthyle est le même quelque soit le groupe de paramètres choisis (augmentation de charge en ortho et para, diminution en méta). Quantitativement le choix influe beaucoup sur les résultats. Avec le premier choix l'effet du méthyle sur le cycle correspond à une perturbation des charges de l'ordre du pour cent ; elle tombe au millième avec le deuxième choix.

Dans nos calculs nous avons adopté le premier choix. Il est donc possible que nous exagérions ainsi un peu l'effet du méthyle sur les charges dans les cycles.

(*) α_c étant l'intégrale coulombienne moyenne d'un carbone aromatique.

2°) *Cas de l'azote.* — Le paramètre α_N de l'azote n'est pas non plus nettement déterminé. Après une discussion très soignée ODIOT et ROUX ([12]) proposent une formule donnant :

$$\alpha_N = \alpha_c + 0,75\ \beta_{cc}$$

Ce paramètre conduit à une valeur du moment polaire de la pyridine en accord avec la valeur expérimentale. Nous avons donc retenu cette valeur de α_N dans les calculs présentés ici.

Notons encore que nous avons négligé l'effet des intégrales de recouvrement. On sait que cette négligence altère habituellement assez peu les valeurs des charges.

C. Distribution des charges.

Les diagrammes suivants donnent pour chaque atome ou pseudo-atome la charge introduite par les orbitales π pour divers dérivés méthylés des 5-6 et des 7-8 benzacridines.

A titre de comparaison on donne aussi ceux du benzanthracène et du 9 méthyl-benzanthracène.

Il est intéressant de comparer ces résultats avec ceux des travaux antérieurs. En fait, antérieurement, on n'avait évalué que la somme q_K des charges des deux atomes de la région mésophénanthrénique.

Le tableau compare donc les valeurs relatives à cette grandeur (**) :

La colonne 1 correspond aux valeurs de A. PULLMAN ([4]) ;

la colonne 2 correspond aux valeurs de BUU-HOÏ, DAUDEL et DAUDEL, LACASSAGNE, LECOQ, MARTIN et RUDALI ([3]) ;

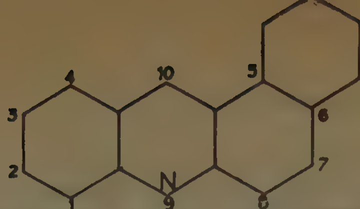
la colonne 3 correspond aux valeurs de GREENWOOD ;

la colonne 4 correspond aux valeurs actuelles.

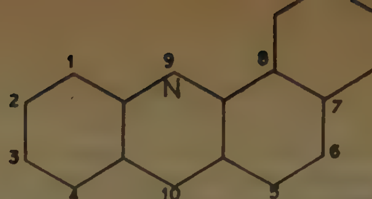
	1	2	3	4
1-2-benzanthracène	1,283	2,000	2,0000	2,0000
9 M benzanthracène.......		2,016	2,0027	2,0002
7-8 benzacridine		1,984	1,9973	1,9982
2 M 7-8 benzacridine		1,998		1,9990
4 M 7-8 benzacridine		2.000		1,9984
1-10 M 7-8 benzacridine....	1,302	2,022	2,0354	2,0026
3-10 M 7-8 benzacridine....	1,304	2,024	2,0391	2,0019
2-10 M 7-8 benzacridine....	1,304	2,025	2,0487	2,0032
5-6 benzacridine		1,973	1,963	1,9716
2 M 5-6 benzacridine		1,986		1,9724
10 M 5-6 benzacridine		1,989	1,9640	1,9768
2-10 M 5-6 benzacridine....	1,284	2,002	1,9767	1,9748

On voit que les différentes méthodes classent sensiblement dans le même ordre les charges relatives aux différentes molécules.

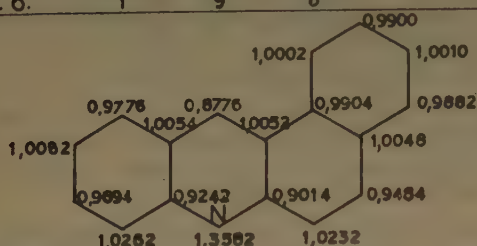
(**) Dans ce tableau, la lettre M est utilisée pour symboliser le groupe méthyle.



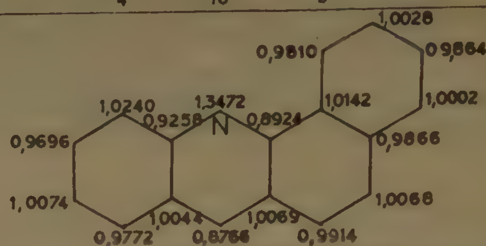
9 Série 5. 6.



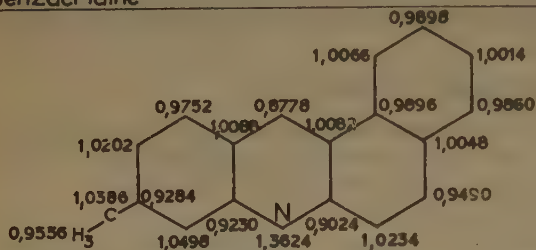
Série 7. 8.



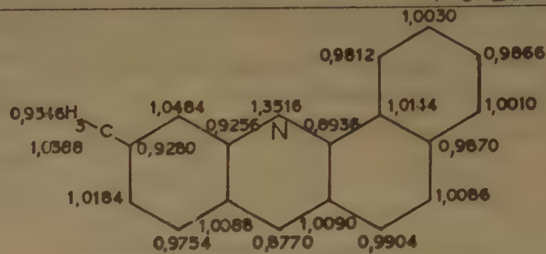
5. 6. Benzacridine



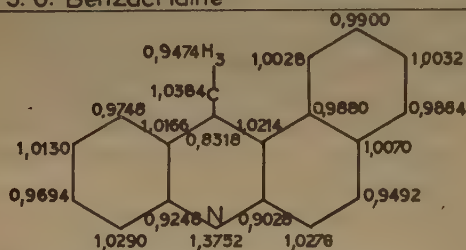
7. 8. Benzacridine



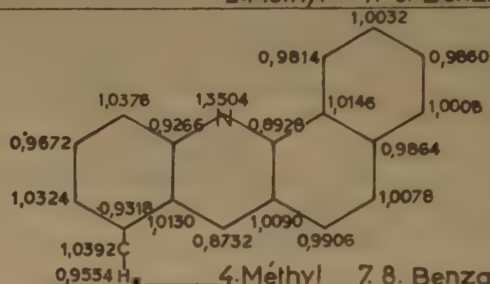
2.Méthyl 5. 6. Benzacridine



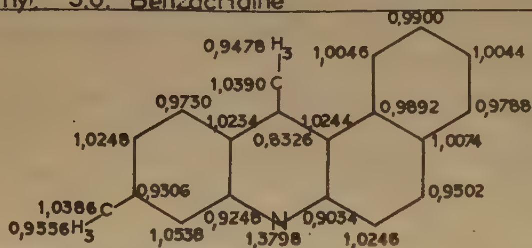
2.Méthyl 7. 8. Benzacridine



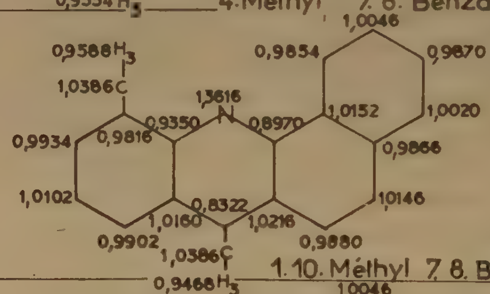
10.Méthyl 5.6. Benzacridine



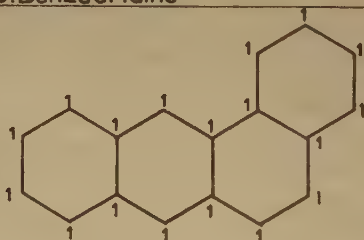
4.Méthyl 7. 8. Benzacridine



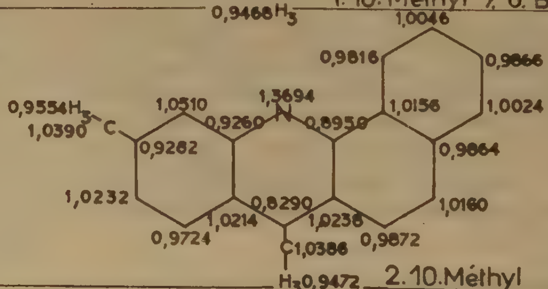
2.10.Méthyl 5. 6.Benzacridine



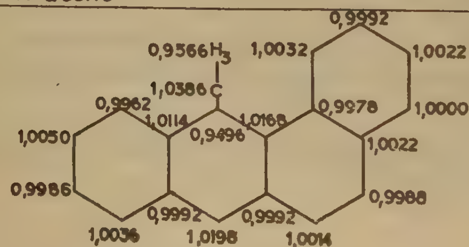
1.10. Méthyl 7. 8. Benzacridine



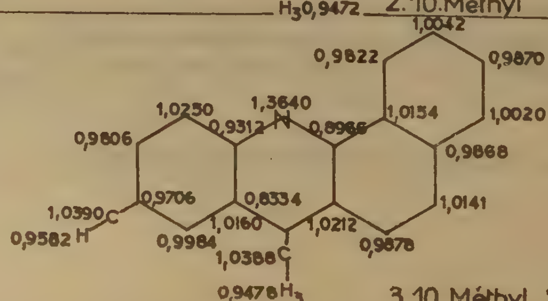
1.2. Benzanthracène



2.10.Méthyl 7. 8. Benzacridin



9. Méthyl 1. 2. Benzanthracène



3.10. Méthyl 7. 8. Benzacridin

DIAGRAMMES DES CHARGES

On note cependant quelques inversions.

Mais les valeurs quantitatives des charges obtenues varient notablement avec les méthodes employées. *Au fur et à mesure que l'on utilise des méthodes de plus en plus élaborées, l'effet du méthyle sur la charge de la région mésophénanthrénique décroît très nettement.*

Notons à titre d'exemple que cet effet évalué à 16 centièmes d'électron chez le 9-méthyl-benzanthracène à l'aide de la méthode 2, s'abaisse à 27 millièmes dans la méthode 3 et à 2 dix-millièmes dans la méthode 4.

Si l'on avait utilisé pour représenter le groupe méthyle les plus récents paramètres de Coulson et Crawford on aurait sans doute obtenu un effet encore plus faible.

D. Relation entre la force basique des benzacridines et la charge portée par l'azote.

On trouvera dans le tableau ci-après les p_K des différents composés à l'étude, en même temps que la charge q_N portée par l'azote.

Ces p_K ont été déterminés ([13]) expérimentalement selon la méthode usuelle. Les charges q_N sont celles qui figurent sur les précédents diagrammes.

	p_K	q_N
3-10-M-7-8 benzacridine	4,26	1,3640
2-10-M-7-8 benzacridine	3,99	1,3694
2-M-7-8 benzacridine	3,68	1,3516
4-M-7-8 benzacridine	3,67	1,3504
7-8 benzacridine	3,24	1,3472
2-10-M-5-6 benzacridine	5,13	1,3798
10-M-5-6 benzacridine	4,60	1,3752
5-6 benzacridine	3,45	1,3580

On voit que *la force basique de ces dérivés des benzacridines angulaires est une fonction croissante de la charge q_N* à quelques faibles fluctuations près. La courbe de la figure 1 souligne ce fait. Une telle relation entre charge de l'azote et force basique de dérivés hétérocycliques a déjà été observée, par exemple par Daudel et Chalvet ([14]), d'une part, et Longuet-Higgins ([15]), d'autre part. L'origine des relations de ce type a déjà été discutée dans les articles précités. Nous n'y reviendrons pas.

E. Relation entre le pouvoir cancérogène des benzacridines, la charge de l'azote et la charge de la région mésophénanthrénique.

Le tableau suivant groupe le pouvoir cancérogène des benzacridines et les charges q_N et q_K.

	I	B	q_N	q_K
2-10-M-7-8 benzacridine ...	64,1	54	1,3694	2,0032
3-10-M-7-8 benzacridine ...	40,8	81	1,3640	2,0019
2-M-7-8 benzacridine	0	0	1,3516	1,9990
4-M-7-8 benzacridine	0	0	1,3504	1,9984
2-10-M-5-6 benzacridine ...	0	8	1,3798	1,9748
2-M-5-6 benzacridine	0		1,3624	1,9724

I = index cancérogène par injection (*).
B = index cancérogène par badigeonnage (*).

On a déjà observé que dans chaque série de benzacridine seuls les corps possédant les plus grands p_K sont cancérogènes ([13]).

Puisque nous venons de voir que ces p_K croissent avec la charge portée par l'azote, il n'est pas surprenant de constater que, *dans chacune desdites séries, seules sont cancérogènes les substances présentant les plus grandes charges q_N.*

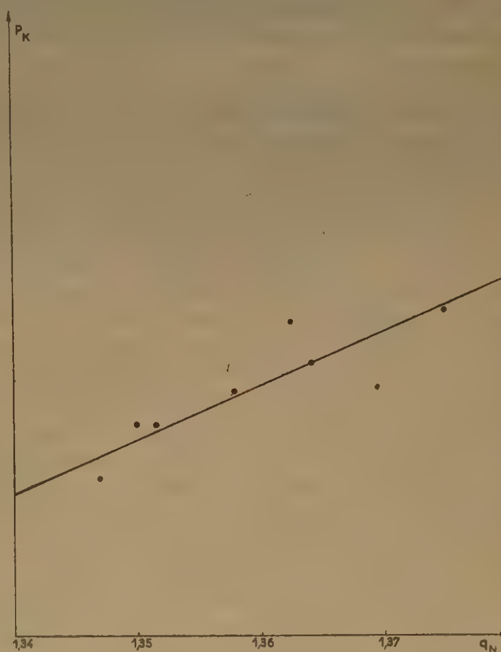


Fig. 1.

L'ordre des q_N est d'ailleurs dans chaque série identique à l'ordre des q_K.

Cette dernière observation permet donc de confirmer la constatation plusieurs fois déjà faites que

(*) On trouvera dans l'article cité sous le nº 12 les références donnant l'origine de ces index.

le pouvoir cancérogène semble croître avec la charge de la région mésophénanthrénique q_K.

Mais il est troublant de constater qu'une différence de 3 millièmes d'électron dans q_K suffise à établir la différence entre un corps très cancérogène (3-10-M-7-8 benzacridine) et un corps non cancérogène (2-M-7-8 benzacridine). Notons qu'une différence de q_K encore plus faible (0,0002 électron) existe entre le 9-méthyl 1-2-benzanthracène et le 1-2-benzanthracène lui-même.

Il est possible que la relation entre les q_K calculées selon les méthodes discutées ici et le pouvoir cancérogène soit plus superficielle que causale.

On sait de plus que la charge n'est qu'un des facteurs [16] intervenant dans la réactivité des molécules substituées et hétéroatomiques et DAUDEL [17] a proposé, depuis déjà un certain temps, de remplacer les études des charges dans les corps cancérogènes par le calcul des barrières de potentiel intervenant dans les réactions d'addition sur ces corps. Des études effectuées récemment [18] sur les hydrocarbures conjugués ont montré l'intérêt de cette nouvelle idée.

On discutera ultérieurement de ce point de vue le cas des benzacridines.

BIBLIOGRAPHIE

(1) A. LACASSAGNE, N. P. BUU HOÏ, J. LECOCQ et G. RUDALI. — *Bull. Cancer*, **33,** (1946), p. 48, 59 ; (1947), **34**, p. 22-29 ;
A. LACASSAGNE, *Les cancers produits par des substances chimiques exogènes*, Hermann, éditeur (1946).
(2) *Z. Phys. Chim.*, 1938, **39,** 59 ; 1939, **42,** 83 ; 1939, **83,** 185 ; 1939, **44,** 193 ; *Naturwiss.*, 1941, **29,** 146.
(3) *C. R. Ac. Sc.* **225,** 238 (1947).
(4) *Ann. Chim.* **2,** 5 (1947).
(5) *British Journal of Cancer* (1951). **5,** 441.
(6) *J. Am. chem. soc.* (1941), **63,** 4.
(7) *J. Am. chem. soc.* (1941), **63,** 1770.
(8) *Journal of the Chemical Soc.* (1953). 2052.
(9) Cité d'après A. PULLMAN et J. METZGER. — *Bull. Soc. Chim. France* (1948), 1023.
(10) *J. am. chem. soc.* (1942), **64,** 900.
(11) *J. Chem. Phys.* (1952), **20,** 778.
(12) *J. de Chimie Physique* (1953), **50,** 140.
(13) M. PAGÈS-FLON, N. P. BUU-HOÏ et R. DAUDEL. — *C. R* (1953), **236,** 2182.
(14) R. DAUDEL et O. CHALVET. — *J. Chimie Physique* (1949), **46.** Voir aussi DAUDEL, *C. R. Ac. Sc.* **227,** 1241 (1948).
(15) H. C. LONGUET-HIGGINS. — *J. Chem. Phys.* (1950), **18,** 275. Voir aussi PLOQUIN, *C. R. Ac. Sc.* **226,** 2140 (1948).
(16) Voir par exemple : SANDORFY, VROELANT, YVAN, CHALVET et DAUDEL. — *Bull. Soc. Chim.* (1950), **17,** 304.
(17) R. DAUDEL. — Conférence du 6 mai 1952 du cycle Physique et Biologie, publiée dans les *Cahiers de Physique* (1953), **44,** 15. — Rapport d'activité du laboratoire Pasteur de l'Institut du Radium, octobre 1952, p. 14.
(18) A. PULLMAN, B. PULLMAN et G. BERTHIER. — *C. R.* (1953). **36,** p. 2067.

THÉORIE DE LA LOCALISABILITÉ DES CORPUSCULES

IV. — Emploi de la notion de loge dans l'étude des liaisons chimiques

par Hélène BRION, Raymond DAUDEL et Simone ODIOT

(Institut du Radium et Institut de Mécanique Ondulatoire Appliquée à la Chimie et à la Radioactivité).

Manuscrit reçu le 26-7-54

SOMMAIRE

On étudie dans une première partie de ce travail les loges de cœur et les loges de liaison de la molécule de lithium Li_2. On obtient ainsi des renseignements sur les corrélations entre les positions des électrons dans cette molécule, renseignements qui permettent de préciser la notion de liaison chimique et le sens que l'on peut actuellement donner à la classique notation de Lewis.

On discute également sur cet exemple l'effet de la liaison chimique sur les régions profondes des atomes. La deuxième partie de cet article est consacrée à la discussion du problème de la discrimination entre « électrons » π et σ. La notion de loge apporte une contribution à ce problème et conduit à la conclusion que si la distinction entre orbitale π et orbitale σ est justifiée (tant du point de vue de la théorie des groupes que sur le plan énergétique), il ne s'ensuit pas nécessairement que l'on ait intérêt à distinguer une région de l'espace σ et une région π dans le cas de l'éthylène.

Sur la structure électronique des liaisons à deux électrons : exemple de la molécule Li_2.

Lorsque Lewis proposa d'associer deux électrons à chaque simple liaison chimique, on ne possédait pas des idées aussi précises que maintenant sur le comportement dynamique de ces corpuscules. L'indiscernabilité des électrons, leur mouvement incessant et l'impossibilité de leur associer des trajectoires précises et plus encore des positions fixes, rend aujourd'hui bien plus difficile la compréhension de l'extraordinaire fécondité de la systématique de Lewis. Lennard Jones et ses collaborateurs ont souligné l'importance des corrélations dans ce problème. Nous allons ici l'examiner du point de vue de la notion de loge.

Rappelons que l'on distingue couramment dans une molécule les régions de cœur et celles de liaison ; les régions de cœur sont, au voisinage de chaque noyau, des zones où l'organisation électronique est sensiblement la même que chez l'atome correspondant ; les régions de liaison constituant le reste de l'espace.

On peut préciser cette notion en considérant une certaine fonction ρ^t (M) représentant ce que serait la densité électronique en un point M de l'espace, si les densités des atomes const tuant une molécule se superposaient sans altération lors de l'établissement des liaisons chimiques.

Soit ρ (M) la véritable densité électronique de cette molécule, et appelons δ_r (M) la quantité :

$$\delta_r\,(M) = \frac{\rho\,(M) - \rho^t\,(M)}{\rho\,(M)}$$

Autour de chaque noyau, on risque de trouver des zones où cette grandeur δ_r (M) est très petite, zones qui peuvent servir de définition des régions de cœur. Il est clair que leurs limites dépendront de la tolérance que l'on aura en ce qui concerne la valeur limite de la fonction δ_r (M). Par un procédé analogue, il est raisonnable de définir des loges de cœur et des loges de liaison. Considérons, en effet, un bon découpage en loges des différents atomes constituant une molécule. Dans un bon découpage en loges de la molécule elle-même, on retrouvera, en général, des loges figurant déjà à de légères altérations près dans les différents atomes avant liaison. Elles peuvent être appelées loges de cœur tandis que les autres constituent les loges de liaison.

Discutons de ce point de vue le cas de la molécule de lithium Li_2. Nous aurons successivement à étudier les loges de l'atome libre de lithium et celles de la molécule. Pour l'état fondamental de l'atome, nous adoptons une fonction d'onde ayant la forme d'un déterminant à la Slater, avec les fonctions monoélectroniques (1) :

$$1\,s = \sqrt{c^3/\pi}\;e^{-cr} \qquad\qquad 2\,s = N(r - \alpha)\;e^{-dr}$$

avec $c = 2{,}694$; $d = 0{,}767$; $\alpha = 0{,}867$.

Admettons que l'atome renferme deux électrons de spin $+ 1/2 \dfrac{h}{2}$ et un de spin $- 1/2 \dfrac{h}{2}$; le problème du découpage en loges ne se pose que vis-à-vis des deux premiers.

On trouve sans peine en suivant une méthode déjà exposée (2) que le meilleur découpage sphérique est constitué par une sphère concentrique au noyau et de rayon :

$$R = 1{,}44\ a_0$$

la probabilité de trouver un électron et un seul de spin $+ 1/2 \dfrac{h}{2\pi}$ dans cette sphère étant de 0,97, ce qui correspond à un défaut de localisation de seulement 3 %.

Dans le cas de la molécule, nous adopterons la fonction utilisée par Coulson et Duncanson (3) qui, entre autres qualités, présente l'intérêt d'avoir une forme comparable à celle de la fonction d'onde retenue dans le cas de l'atome. *C'est une fonction à six variables électroniques que l'on peut noter :*

$$\Psi(1, 2...6) = \text{dét. } 1\, s_{a\alpha}(1).\ 1\, s_{a\beta}(2).\ 1\, s_{b\alpha}(3).\ 1\, s_{b\beta}(4).\ 2\, \sigma_\alpha(5).\ 2\, \sigma_\beta(6)$$

avec :

$$1\, s_a = \sqrt{c^3/\pi}\ e^{-cr_a} \qquad 1\, s_b = \sqrt{c^3/\pi}\ e^{-cr_b}$$

$$2\, \sigma = N_\sigma\ [2\, s_a + 2\, s_b]$$

$$2\, s_a = N\,(r_a - \alpha)\, e^{-dr_a} \qquad 2\, s_b = N\,(r_b - \alpha)\, e^{-dr_b}$$

r_a et r_b représentant les distances respectives au premier et au second noyau Li, N et N_σ étant des constantes de normalisation, c, d et α des paramètres calculés pour minimiser l'énergie du système et valant alors : $c = 2{,}7$; $d = 0{,}81$; $\alpha = 1{,}008$. Dans cette molécule, il y a trois électrons de chaque spin. On doit donc envisager trois loges. Envisageons les découpages en loges formés par deux sphères respectivement concentriques à chaque noyau et d'égal rayon R. On peut calculer la valeur de R correspondant au meilleur découpage de ce sous-ensemble. On trouve $R = 1{,}53\ a_0$. Les deux loges entourant ainsi les noyaux de la molécule Li_2 ressemblent beaucoup à la loge K de l'atome Li libre. On peut les considérer comme jouant le rôle de loges de cœur, le reste de l'espace de la molécule constituant une loge de liaison.

La probabilité de trouver un électron et un seul de spin donné dans une des loges de cœur ainsi définie est de 0,98. Celle de trouver un électron et un seul de spin donné dans la loge de liaison est de 0,95. Le découpage ainsi obtenu est très bon, son défaut de localisation étant de 3 %.

On peut dire que dans la majorité des cas, les électrons de la molécule de lithium peuvent être considérés comme « occupant » des positions conformes à la figure 1 : un électron de chaque spin dans chaque loge de cœur; un électron de chaque spin dans la loge de liaison.

Telle est, nous semble-t-il l'image dérivée de la mécanique ondulatoire la plus proche de la notation de Lewis, la plus en accord avec les idées des chimistes.

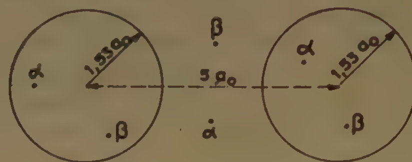


Fig. 1.

α note un électron de spin $+ 1/2 \dfrac{h}{2\pi}$

β note un électron de spin $- 1/2 \dfrac{h}{2\pi}$

Le problème de l'interaction entre « électrons π » et « électrons σ ».

Le problème des interactions entre électrons π et electrons σ est posé depuis longtemps et a été discuté par de nombreux auteurs.

On a fait observer (4) qu'il n'est pas très correct de distinguer entre électrons σ et π en raison même de l'indiscernabilité des électrons. Par contre, rien ne s'oppose à la distinction entre orbitale π et orbitale σ. Dans toute expression de la fonction d'onde à partir d'éléments monoélectroniques, on peut en effet pour une molécule plane appeler σ les orbitales moléculaires symétriques par rapport au plan de la molécule et désigner sous le nom d'orbitale π les fonctions antisymétriques par rapport à ce plan.

L'intérêt de cette distinction est surtout lié au fait que dans la configuration fondamentale associée à une molécule, les énergies associées aux orbitales σ sont généralement plus négatives que celles associées aux orbitales π. Il en résulte des simplifications intéressantes :

a) les remaniements mettant en œuvre de faibles énergies (premiers potentiels d'ionisation, premières excitations électroniques, polarisation par approche d'un réactif chimique) peuvent être assez bien représentés par le seul remaniement des orbitales π;

b) quand on introduit les interactions de configuration, on peut négliger les configurations correspondant au remplacement d'orbitales σ par des orbitales π ou vice-versa (5, 6).

De plus, la négligence des intégrales d'échange π, σ dans le calcul effectif des énergies associées aux orbitales π entraîne des modifications qui sont seulement de l'ordre de l'électron volt (5).

Ainsi, les différences dans les propriétés de symétrie des orbitales π et σ s'accompagnent de différences énergétiques importantes. Il n'en résulte pas toujours la possibilité de distinguer dans la molécule des régions d'espace où les électrons présenteraient des propriétés telles que l'on puisse parler de région σ et de région π.

Coulson, March et Altmann (7) ont déjà montré que les régions où les orbitales π sont importantes coïncident avec des lieux où les orbitales σ sont également très notables.

Nous voulons ici, discuter cette question du point de vue de la théorie des loges. Nous allons choisir le cas de la liaison éthylénique. Négligeant les cœurs et les liaisons CH, nous ne considérons que deux électrons α et deux électrons β. Soit A et B les noyaux des atomes de carbone. Faisons coïncider l'axe des z avec la ligne des noyaux et posons :

$$p_\pi = \left(\frac{Z^5}{32\pi}\right)^{1/2} e^{-Zr/2}\, r \sin\theta \cos\varphi$$

$$s = \left(\frac{Z^5}{3 \times 32\pi}\right)^{1/2} r\, e^{-Zr/2}$$

$$p_\sigma = \left(\frac{Z^5}{32\pi}\right)^{1/2} e^{-Zr/2}\, r \cos\theta \qquad t = \frac{1}{\sqrt{3}}\left(s + \sqrt{2}\, p_\sigma\right)$$

pour désigner les orbitales atomiques classiques. On peut former les orbitales moléculaires :

$$\varphi_\pi = \frac{1}{N_\pi}\left(p_{\pi A} + p_{\pi B}\right)$$

$$\varphi_\sigma = \frac{1}{N_\sigma}\left(t_A + t_B\right)$$

où les notations non déjà définies sont évidentes. La fonction d'onde totale est de la forme :

$$\Psi(1, 2, 3, 4) = \det.\ \varphi_{\pi\alpha}(1)\ \varphi_{\pi\beta}(2)\ \varphi_{\sigma\alpha}(3)\ \varphi_{\sigma\beta}(4)$$

Puisqu'il n'y a que deux électrons de chaque spin, on devra envisager le découpage de l'espace en deux loges. Nous allons comparer le découpage de l'espace par un plan passant par les noyaux et perpendiculaire aux axes des orbitales π et le meilleur découpage obtenu à l'aide d'une ellipse confocale aux noyaux. Le premier découpage correspond à l'idée d'une liaison double séparée en deux moitiés équivalentes, le second est une tentative pour distinguer une région σ et une région π. Pour le calcul effectif, nous avons adopté la valeur 1,353 Å comme longueur de la liaison C de l'éthylène et un numéro atomique effectif de Z = 3,18. Le découpage plan correspond à un défaut de localisation de η = 0,29 tandis que pour le meilleur découpage elliptique, cette valeur s'élève à 0,43.

La corrélation existant entre les positions des électrons d'une liaison éthylénique semble donc plus favorable à l'idée de deux liaisons symétriques qu'à l'idée d'une liaison σ entourée par une liaison π.

Notons que l'on pourrait objecter que nous avons particularisé le problème en prenant un découpage elliptique, mais au cours des calculs, nous avons été conduits à calculer l'intégrale de recouvrement en valeur *absolue* des orbitales π et σ. Cette intégrale atteint la valeur énorme de 0,66 et montre à quel point orbitale π et orbitale σ sont enchevêtrées. Il semble donc peu probable que l'on puisse obtenir un bon découpage en loges σ et π. Les loges du meilleur découpage en loges que nous avons obtenu sont mieux évoquées par les fonctions équivalentes localisées de Lennard Jones (8) que par les orbitales de symétrie. Nous discuterons ultérieurement des rapports unissant la notion de loge et les fonctions localisées, ce qui nous permettra de jeter les bases d'un formalisme général pour l'étude des liaisons chimiques.

BIBLIOGRAPHIE

(1) *Proc. Roy. Soc.* (1943), **A 181**, p. 378.

(2) R. Daudel, S. Odiot et H. Brion. — *Journal de Chimie Physique* (1954), **51**, p. 74.

(3) *Proc. Roy. Soc.* (1943), **A 181**, p. 378.

(4) R. Daudel. — *C. R.* (1952), **235**, 886.

(5) I. G. Ross. — *Trans. Faraday Society* (1952), **48**, 973.

(6) Le résultat contraire obtenu par S. L. Altmann, *Proc. Roy. Soc.* (1952), **A 210**, 327, 343 a été révisé par C. Moser, *Trans. Faraday Soc.* (1953), **49**, 1239.

(7) *Quantum Mechanical Methods in Valence Theory*, 1951, p. 69.

(8) Voir par exemple : *J. Chem. Physics* (1952), **20**, 1024.

LE SPECTRE D'ÉMISSION DU BENZÈNE

par SYDNEY LEACH

(Laboratoire de Chimie Physique, 11, rue Pierre-Curie, Paris (5e)

Manuscrit reçu le 20-7-54

SOMMAIRE

Un appareil pour l'obtention des spectres d'émission de molécules polyatomiques, comportant un tube à décharge du type SCHULER, est décrit. Le spectre d'émission du benzène à l'état de vapeur a été photographié. 154 bandes situées entre 2.525 et 3.180 Å ont été mesurées. Ces bandes résultent de la transition interdite ${}^1B_{2u} - {}^1A_{1g}$, attribution qui est confirmée définitivement. Les valeurs de certaines fréquences fondamentales de vibration aux deux états électroniques sont déterminées pour la première fois ou redéterminées avec plus de précision. Les résultats sont comparés à ceux des travaux antérieurs sur le spectre électronique du benzène. Une valeur minimum de 6×10^{-5} sec pour la durée de vie de l'état B_{2u} est déterminée.

Introduction.

Parmi les diverses méthodes expérimentales pour l'étude de l'émission moléculaire, le tube à décharge est une des plus puissantes. Il permet de faire varier largement les conditions expérimentales mais présente un désavantage : les dispositifs usuels provoquent souvent une forte décomposition du corps étudié, ce qui rend délicate l'étude des molécules polyatomiques.

Dans le but d'obtenir des spectres d'émission de molécules polyatomiques, SCHÜLER et ses collaborateurs ont mis (1) au point vers les années 1940-41, un nouveau type de tube à décharges où la décomposition de la substance étudiée pouvait être réduite. Les conditions expérimentales furent telles que ces chercheurs ont réussi à observer des spectres nouveaux de molécules polyatomiques et de fragments moléculaires. Toutefois, leurs spectres étaient difficiles à analyser et à attribuer à des molécules spécifiques. C'est pourquoi ils ont souvent préféré rechercher seulement des rapports génériques, par comparaison des spectres d'un nombre considérable de corps organiques, en se limitant à une analyse descriptive des spectres obtenus (2).

Les recherches présentes (*) ont été faites avec un tube à décharge d'un type SCHÜLER modifié. Notre but a été d'examiner surtout des spectres d'émission de molécules simples dans l'espoir d'obtenir des résultats accessibles à une analyse précise. Le premier corps que nous avons choisi pour notre étude est le benzène. Dans le présent article nous allons décrire le dispositif expérimental employé et les résultats expérimentaux obtenus sur ce corps. Nous discuterons certains détails de l'analyse du spectre. Dans un prochain article nous analyserons les effets de résonance de FERMI dans le spectre d'émission du benzène (3).

(*) Cet article constitue le résumé d'une partie d'une thèse soutenue à la Faculté des Sciences de Paris le 20 juin 1953.

Travaux antérieurs.

Le spectre électronique dans le proche ultraviolet du benzène à l'état de vapeur a été étudié en absorption (4), en fluorescence (5) et en émission (1, 6). On a observé, en absorption, environ 200 bandes entre 2.183 et 2.753 Å (4e) ; le spectre de fluorescence, étudié principalement par INGOLD et ses collaborateurs (4c, d, e), consiste en 160 bandes environ situées entre 2.589 et 3.091 Å. En émission, le travail le plus important est celui d'ASUNDI et PADHYE (*) (6c) qui ont excité la vapeur du benzène au moyen d'oscillations de haute fréquence dans un tube à décharge à électrodes internes, ainsi qu'au moyen d'une décharge dans un tube à électrodes internes. Ces auteurs ont observé environ 200 bandes entre 2.535 et 3.170 Å. Une partie importante de ce spectre a été analysée. Le spectre électronique du benzène dans la région de 2.600 Å est dû à une transition ${}^1B_{2u}$-${}^1A_{1g}$ (7).

PARTIE EXPÉRIMENTALE

A. Tube à décharge.

Dans les tubes courants à décharge, avec électrodes internes, la vapeur de la substance étudiée peut venir en contact des électrodes, où elle est facilement décomposée par action catalytique. La forte concentration d'ions au voisinage des électrodes peut également contribuer à la dissociation moléculaire.

Notre tube à décharge a été construit dans le but de réduire au minimum la décomposition de la substance étudiée. Ses caractéristiques essentielles sont les suivantes :

(*) Ce travail a été publié pendant que notre étude était en cours.

a) On fait préalablement le vide dans l'appareil ; puis la vapeur de la substance étudiée, venant du réservoir R (fig. 1), est introduite dans le tube à décharge T. Elle distille vers les électrodes E_1 et E_2. Deux pièges à air liquide U_1 et U_2 sont placés symétriquement par rapport au réservoir sur le chemin de la décharge. La vapeur y est congelée de sorte qu'elle n'atteint jamais les électrodes.

b) Dans ces conditions aucune décharge ne peut passer parce qu'il n'y a pas de milieu conducteur entre électrodes et pièges. Pour obtenir une décharge il faut introduire dans cette partie de l'appareil de l'hydrogène ou un gaz rare qui demeure à l'état gazeux. La décharge peut également être maintenue par des produits non condensés dans les pièges, produits formés par dissociation de la substance étudiée lors du passage du courant.

c) La partie de la décharge observée est celle de la colonne positive. La vitesse des électrons y est plus faible qu'ailleurs : la zone d'observation est donc celle où la décomposition des molécules est réduite à son minimum sous un potentiel donné.

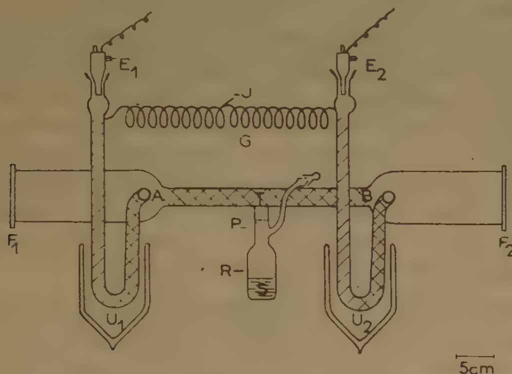


Fig. — 1. Tube à décharge (schématique)

d) L'emploi d'électrodes creuses, refroidies par une circulation d'eau, permet d'obtenir une décharge très stable.

Le tube à décharge est construit en pyrex. La substance S étudiée est placée dans un réservoir R (fig. 1).

La plaque en verre frité P sert à empêcher l'entrée dans T de gouttes ou morceaux de la substance étudiée lors d'une distillation trop rapide.

Le tube central T est terminé à ses extrémités par deux fenêtres F_1 et F_2. L'une de ces fenêtres est en quartz fondu (pour l'ultra-violet), l'autre en verre (pour le visible).

Le tube à décharge communique avec le système de pompage et un osmo-régulateur de Palladium (qui sert à fournir de l'hydrogène par un tube en serpentin G).

Les électrodes. — E_1 et E_2 sont des électrodes creuses, en acier, refroidies par une circulation d'eau. La tension aux électrodes est fournie par le secondaire d'un transformateur. Nous avons employé trois transformateurs de courant alternatif : tension au primaire : 110 volts, tensions au secondaire : 10.000, 4.400 et 3.300 volts.

Contrôle de température. — La température de la partie A B du tube T (fig. 1) est contrôlée séparément de celle du réservoir R. Un fil à résistance (spirale de constantan) est enroulé directement sur AB et permet de chauffer celui-ci. La température du réservoir est réglée par un bain liquide.

Dans la plupart des expériences l'émission a été photographiée simultanément sur deux spectrographes, l'un, pour le visible, placé en face de F_2 (fig. 1), l'autre, pour l'ultra-violet, en face de F_1. Ainsi l'on était certain d'obtenir les deux spectres dans des conditions d'excitation identiques.

Notre tube à décharge se rapproche beaucoup de celui de SCHÜLER [1], mais avec quelques différences :

a) Le tube de SCHÜLER était entièrement en quartz, le nôtre est en pyrex, seule une des fenêtres de sortie est en quartz.

b) Les pièges assez compliqués de SCHÜLER sont remplacés ici par des tubes en U. Notre premier appareil comportait des pièges analogues à ceux de SCHÜLER, mais ceux-ci subissaient un échauffement excessif, dû aux chocs électroniques contre les parois internes qui se produisent dans ce type de piège [2]. Cet effet n'existe pas dans nos pièges en U. De plus, cette forme facilite certaines opérations telles que le nettoyage du tube et l'enlèvement ou le transfert de la substance congelée dans les pièges.

c) SCHÜLER met dans un même four la partie centrale et le réservoir du tube à décharge. Nous avons préféré contrôler séparément les températures de ces deux parties de l'appareil et, de cette façon, obtenir un réglage rapide et sensible de la température. Enfin, l'observation de toutes les parties du tube pendant une expérience n'a pas été empêchée par un four encombrant.

B. Partie spectrographique.

B 1). — *Observation visuelle.*

Il nous a été souvent utile d'observer directement la partie lumineuse de la décharge pendant une expérience. Dans ce but, nous avons employé un spectroscope de poche HUET. Nous avons pu reconnaître ainsi la présence d'hydrogène ou d'azote dans les différentes parties du tube. Cette observation, notamment dans la région centrale A-B a beaucoup facilité le contrôle des conditions expérimentales.

B. 2). — *Spectrographes.*

Nous avons employé cinq spectrographes différents pour nos diverses expériences (*). Dans le tableau I sont résumées leurs caractéristiques essentielles : domaine spectral utile, dispersion et ouvertures.

B 3). — *Plaques photographiques.*

Dans le domaine spectral 6.000-8.800 Å, nous avons utilisé des plaques Kodak I.R.E.R. Des plaques Guilleminot-Panchro 66 servaient plus particulièrement pour le visible jusqu'à 6.600 Å mais aussi pour l'ultra-violet. Nous avons employé également des plaques Guilleminot « Effet Raman », Kodak 0-0 et Eastman 0-103 dans le domaine spectral 2.000-5.000 Å.

Tableau I

Caractéristiques des spectrographes employés

Spectrographe	Dom. spectral (Å)	Dispersion (Å/mm)	Ouverture
Huet (Bouty-Cojan, deux prismes)	3990 - 8800	19,3 vers 4.500 Å	f/5
Huet (Bouty-Cojan, deux prismes)	3800 - 8000	22,6 vers 4.500 Å	f/6,5
Féry	2000 - 8000	16,2 vers 3.300 Å	f/25
Hilger moyen E. 498	2000 - 8000	20,5 vers 3.300 Å	f/12
Hilger E. 1	2000 - 8800	6,4 vers 3.300 Å	f/25

C. Mesure des spectres.

Chaque spectre d'émission a été encadré de deux spectres du fer, dont la source était un arc à environ 70 volts, 4 ampères.

Les raies ont été pointées au moyen d'un comparateur. Les longueurs d'onde des raies du spectre étudié ont été obtenues par interpolation.

L'intensité relative des raies ou bandes a été estimée visuellement et classée dans une échelle allant de 0 à 10.

Pour quelques-uns des clichés, nous avons eu recours à l'enregistrement microphotométrique à l'aide d'un microphotomètre Leeds et Northrup (**).

(*) Le tube à décharge décrit plus haut nous a servi à étudier, en plus du benzène, toute une série de corps, notamment l'eau et ses isotopes[8], l'hydrogène sulfuré et le deutérium sulfuré [9], l'ammoniac et l'ammoniac lourd [10, 11, 12]. Les méthodes expérimentales sont analogues dans les différents cas.

(**) Nous tenons à remercier ici M. Morpain du Laboratoire Central des Poudres qui a bien voulu faire pour nous ces enregistrements.

La précision des mesures dépend de la dispersion de l'appareil dans le domaine spectral étudiée. Nous l'indiquerons plus loin pour chaque étude.

D. Mode opératoire.

D 1). — *Expérience type : spectre d'émission du benzène.*

Le benzène utilisé dans ces expériences était une préparation « pour analyse » de Rhône-Poulenc. Une purification ultérieure ne s'est pas avérée nécessaire.

Le benzène est placé dans le réservoir R où il est d'abord dégazé par un pompage convenable. On le congèle dans l'air liquide, puis on fait le vide dans tout l'appareil jusqu'à extinction de la décharge ; celle-ci mise en marche quand la pression a atteint une valeur de quelques millimètres de Hg, sert également à chauffer les électrodes et à accélérer leur dégazage. Une fois le vide réalisé, les pièges U_1 et U_2 (fig. 1) sont à leur tour plongés dans l'air liquide.

On introduit ensuite de l'hydrogène jusqu'à l'apparition d'une faible décharge dans tout le tube (pression de H_2 de l'ordre de 5 μ Hg).

Le benzène est alors réchauffé jusqu'à la température de — 10° C environ. Sa vapeur distille lentement vers les pièges U_1 et U_2 en repoussant l'hydrogène dans les régions du tube à décharge situées entre les pièges et les électrodes. La décharge photographiée se produit donc dans la vapeur de benzène exempte d'hydrogène. L'extinction des raies de l'hydrogène est suivie au spectroscope de poche. Aucune raie de l'hydrogène n'apparaît sur les clichés.

Quant au benzène, il n'arrive pas jusqu'aux électrodes car il reste condensé dans les pièges U_1 et U_2. Une précaution est nécessaire : il faut régler la hauteur de l'air liquide autour de U_1 et de U_2 de façon que la vapeur se condense en une couche uniforme à l'intérieur des pièges. Si cette précaution n'est pas prise la condensation peut se faire en un seul endroit et risque de bloquer les pièges et d'éteindre la décharge.

Lorsque tout le benzène est passé dans les pièges, l'expérience est arrêtée et on laisse entrer l'air. Les électrodes sont alors enlevées de leurs rodages. Puis on laisse réchauffer le benzène jusqu'à l'état liquide et l'on peut l'enlever au moyen d'une pipette.

D 2). — *Paramètres contrôlables.*

Les paramètres contrôlables dans cette expérience sont :

a) La vitesse de distillation qui est réglée par la température du réservoir R et le débit des pompes.

b) L'intensité du courant de la décharge. La décomposition de la substance étudiée augmente

avec le courant. Nous avons opéré en général avec un courant juste suffisant pour obtenir une intensité spectrale convenable : cette intensité n'a presque jamais dépassé 10 milliampères.

c) La quantité d'hydrogène entrant dans le tube et nécessaire pour maintenir la décharge entre électrodes et pièges. Dans le cas des corps contenant de l'hydrogène et capables d'en fournir en quantité suffisante par décomposition, il n'est pas nécessaire de faire entrer ce gaz de l'extérieur ; de même si la décharge produit d'autres gaz restant à l'état de vapeur à — 180° C. Si le gaz porteur de la décharge est produit en excès, il est enlevé périodiquement ou continuellement par pompage.

D 3). — *Cas des composés deutérés.*

Dans ce cas, il faudrait, pour éviter les échanges isotopiques, remplacer H_2 par D_2. Une source de gaz deutérium n'étant pas disponible, nous avons été amenés à employer le procédé suivant : on laisse la vapeur du corps deuteré atteindre les électrodes jusqu'à ce qu'une décharge passe dans le tube ; pour cela, il suffit de réchauffer quelques instants les deux pièges U_1 et U_2 par l'abaissement momentané des vases de DEWAR dans lesquels ils sont plongés. Le deutérium formé par la décomposition électrique du corps étudié suffit alors à maintenir la décharge entre électrodes et pièges.

Une fois que toute la substance est condensée dans les pièges, elle est ramenée dans le réservoir R par une distillation rapide en sens inverse, sans rentrée d'air. On évite ainsi toute contamination de la substance deuterée : l'expérience peut être reprise ou une nouvelle expérience commencée.

E. Résultats expérimentaux.

Une série d'expériences a été faite sur le benzène dans les conditions suivantes : tension aux bornes : 10.000 volts, intensité du courant : 10 mA, temps de pose entre trois et sept heures. La couleur de la décharge (partie centrale) est bleue-violet.

Au cours de l'expérience il se forme sur les parois internes du tube un dépôt solide de couleur jaune foncé et d'apparence plastique. Ce dépôt est insoluble dans le benzène : il s'agit probablement d'un polymère formé par condensation des produits de dissociation de benzène.

Le spectre obtenu s'étend de 2.525 à 3.180 Å et consiste en une série de 154 bandes, souvent assez diffuses, mais toutes dégradées vers le rouge. Les bandes se divisent en neuf groupes distincts, l'intensité étant en général maximum vers le début (côté de l'u. v.) de chaque groupe et diminuant au fur et à mesure qu'on traverse le groupe vers le rouge.

Nous avons mesuré la position des maxima d'intensité des bandes dont l'intensité (I) a été estimée visuellement sur une échelle allant de 0 à 10. Le nombre d'ondes (en cm^{-1}), la valeur de I et l'attribution de chaque bande sont donnés dans le tableau II ; nous reproduisons également dans ce tableau les nombres d'onde et l'intensité des bandes de fluorescence du benzène trouvés par INGOLD *et al.* Afin

TABLEAU II

Spectre d'émission du benzène

Emis. νcm^{-1}	Emis. I	Fluor. I	Fluor. νcm^{-1}	Attribution	Calcul. νcm^{-1}	Emis. $\nu_{exptle}-\nu_{calc}$, cm^{-1}
39532	2		—	A^0_1	39534	2
331	4			B^0_2	328	+ 3
239	2		—	D^0_2	241	— 2
38612	2	6	38612,4	A^0_0	38611	+ 1
573	0	1	571,4	I^0_0	576	— 3
524	1	2	522,4	C^0_0	524	0
450	1	2	452,1 447,5	A^1_0	450	0
408	10	2	406.5	B^0_1	405	+ 3
—	—	1	365,1 359,5	C^1_0		—
—	—	1	350,2 344,3 338,9	M_0^0		—
316	7	1	317,0	D^0_1	318	— 2
285	0	2	290,6 284,3 281,4	A^2_0	289	— 4
248	8	1	245,0	B^1_1	244	+ 4
—	—	1	204,7 195,5	C^2_0		—
159	5	0	158,4	D_1^1	157	+ 2
130	0	1	132,8 125,3 121,8	A^3_0	128	+ 2
084	4	1	084,0	B^2_1	083	+ 1
—	—	1	046,5 034,6	C^3_0		—
007	0	1	004,7	V^0_0	003	+ 4
37993	3	0	37991,3	D^2_1	37996	— 3
971	3	1	966,4 961,1 956,1 945,7	A^4_0 : H^0_0	967:968	+4 : +3
926	0	1	925,8	J^1_0	929	— 3
—	—	0	875,0 870,5	C^4_0		—
—	—	1	836,6	V^1_0		—
820	0	0	822,3	O^0_0	825	5
—	—	0	794,5	A^5_0		
—	—	1	766,1	J^2_0		—
617	6	4	616,3	A^0_{-1}	619	— 2
—	—	1	580,5	I^0_1		—
548	0	0	544,1	C^0_1 ; E^0_0	532	+ 16
530	1	1	528,2			— 2
480	10	10	482,5	B^0_0	482	— 2
458	7	—	—	A^1_{-1}	458	0
416	1	1	414,7	B^0_{1-1} ; F_1^0 ?	413	+ 3
391	7	8	392,2	D^0_0	395	— 4
321	8	10	320,6	B^1_0	321	0
233	7	6	230,1	D^1_0	234	— 1
217	7	8	219,0	N^0_0	217	0
162	6	8	161,9	B^2_0	160	+ 2

Emis. νcm⁻¹	Emis. I	Fluor. I	Fluor. νcm⁻¹	Attribution	Calcul. νcm⁻¹	Emis. $\nu_{exptle}-\nu_{calc}$ cm⁻¹
075	5	6	067,8	D^2_0	073	+ 2
057	6	6	059,8	N^1_0	056	+ 1
—	—	1	020,3	V^0_{-1}		—
		6	37000,3			
36996	1			B^3_0	36999	— 3
		6	36990,7			
980	1	2	873,6	H^0_{-1} ; H'^0_0	976	+ 4
960	3	—	—			— 16
—	—	1	933,0	J^1_{-1}		—
911	2	4	908,0	D^3_0	912	— 1
894	2	4	893,4	N^2_0	895	— 1
875	1	1	875,4	U^0_0	875	
		4	840,1			
834	1	4	831,6	B^4_0	838	4
		4	824,2			
—	—	1	772,5	J^2_{-1}		—
753	1	2	740,3	D^4_0	751	+ 2
730	1	1	734,7	N^3_0	734	— 4
—	—	1	697,0			
—	—	1	683,8	B^5_0		—
—	—	1	669,0			
—	—	2	657,3	δ^0_0		
—	—	2	640,6	W^0_0		
625	1	4	625,0	A^0_{-2}	627	— 2
557	0	0	559,8	C^0_2 E^0_{-1}	540	+ 17
538	2	4	538,3	Y^0_0	538	— 2 : 0
498	10	8	497,8	B^0_{-1} ; F^0_0	490	+ 8
478	10	8	478,1			— 12
435	1	—	—	B^0_{1-2}; F^0_{1-1}?	421	+ 14
414	5	4	415,6	D^0_{-1} ; G^0_0	403	—7 : +11
388	6	6	388,2			— 13
336	7	8	336,3	B^1_{-1} ; F^1_{-0}	329	+ 7
316	7	8	317,5			— 13
274	0	—	—	B^1_{1-2}; F^1_{1-1}?	260	+ 14
250	5	4	248,8			—10 : +8
229	6	6	226,7	D^1_{-1} ; G^1_0	242	— 13
216	6	6	216,2	N^0_{-1} N^0_0	225	— 9
178	4	6	175,6	B^2_{-1} ; F^2_0	168	+ 10
156	6	8	156,4			— 12
		2	092,9			+ 9
090	1	4	080,3	D^2_{-1} ; G^2_0	081	
068	4	6	064,7			— 13
052	4	4	055,0	N^1_{-1} ; N'^1_0	064	— 12
018	1	4	014,5			+ 11
		6	35996,8	B^3_{-1} ; F^3_0	36007	
35994	1	6	990,4			— 13
—	—	2	926,8	D^3_{-1} ; G^3_{-0}	920	—
		4	899,4			
896	0	2	892,9	N^2_{-1} ; N'^2_0	903	—24 : —7
—	—	2	857,0			— 11
835	0	4	832,0	B^4_{-1} ; F^4_0	846	
820	0	4	823,0			— 26
788	0	1	789,1	P^0_0	784	+ 4
—	—	1	753,7	D^4_{-1} ; G^4_0		—
—	—	1	736,1			—
—	—	1	698,6	B^5_{-1} ; F^5_0	685	—
661	0	1	665,6	(δ^0_{-1})		— 24
—	—	1	648,3	W^0_{-1}		—
632	0	2	634,7	A^0_{-3}	635	— 3
547	6	6	546,6	Φ^0_0	547	0
510	9	8	509,4	B^0_{-2} ; F^0_{-1}	498	+ 12
480	9	8	483,2			— 18
449	2	—	—	θ^0_0	449	0
408	8	4	402,2	D^0_{-2} ; G^0_{-1}	411	+38 : —3
385	6	6	385,1	Φ^1_0	386	—
348	7	6	348,1	B^1_{-2} ; F^1_{-1}	337	+ 11
320	7	8	321,5			— 17
290	0	—	—	θ^1_0	288	+ 22
240	4	2	241,6	D^1_{-2} ; G^1_{-1}	250	— 28 :
						— 10
					225	— 5
220	6	4	218,6	Φ^2_0;N^0_{-2};N'^0_{-1}	233	— 13
187	5	4	184,2	B^2_{-2} ; F^2_{-1}	176	+ 11
158	5	6	157,6			— 18
080	2	1	081,1	D^2_{-2} ; G^2_{-1}	089	— 9
					064	— 4
060	4	2	055,3	Φ^3_0;N^1_{-2};N^1_{-1}	072	— 12
035	2	4	026,3	Q^0_0	035	0 : + 20
34997	2	4	34996,2	B^3_{-2} ; F^3_{-1}	015	— 18
967	0	—	—	θ^3_0	34966	+1 : +89
915	9	—	—	D^3_2 ; G^3_{-1}	928	— 13
894	1	1	894,1	N^2_{-2} ; N'^2_{-1}	911	— 17
875	0	1	862,0	Q^1_0	874	+ 1
779	0	1	781,9	P^0_1 ; P'^0_0	792	— 13
—	—	1	744,3	N^3_2 (N'^3_{-1})		—
708	0	1	702,5	Q^2_0	713	— 5
—	—	1	644,8	A^0_{-4}		—
556	2	4	550,0	Φ^0_{-1}	555	+ 1
526	8	4	523,6	B^0_{-3} ; F^0_{-2}	506	+ 20
490	8	6	492,3			— 16
430	4	—	—	Σ^0_0	418	+ 11
411	8	1	409,6	D^0_{-3} ; G^0_2	419	— 8
392	2	2	390,6	Φ^1_{-1}	394	— 2
364	5	2	361,3	B^1_{-3} F^1_2	345	+ 19
330	5	4	328,7			— 15
271	1	—	—	Σ^1_0	257	+ 13
252	4	1	250,7	D^1_3 ; G^1_{-2}	258	— 6
230	2	2	230,5	$\Phi^2_{-1}$$N^0_{-3}$;$N'^0_{-2}$	241	— 11
201	0	1	202,6	B^2_{-3} ; F^2_{-2}	184	+ 17
168	2	4	167,3			— 16
114	0	—	—	Σ^2_0	096	+ 17
087	2	0	090,0	D^2_{-3} ; G^2_2	097	— 10
067	1	1	069,1	N^1_{-3} ; N'^1_{-2}	080	— 13
040	2	1	036,5	Q^0_{-1}	043	— 3 : +17
005	0	2	003,7	B^3_{-3} ; F^3_{-2}	023	— 18
33907	0	1	33908,4	N^2_{-3} ; N'^2_{-2}	33919	— 3
878	0	0	875,3	Q^1_{-1}	882	— 4
791	0	0	792,3	P^0_{-2} ; P'^0_{-1}	800	— 9
720	0	0	711,6	Q^2_{-1}	721	— 1
625	0	—	—	P^1_{-2} ; P'^1_{-1}	639	— 14
564	0	1	560,8	Φ^0_{-2}	563	+ 1
538	1	1	536,5	B^0_{-4} ; F^0_{-3}	514	+ 24
505	4	2	499,0			— 9
480	0	—	—	θ^0_2; θ'^0_{-1}	33465	+ 15
440	2	—	—	Σ^0_{-1} ; Σ'^0_{-0}	426	+ 13
418	6	0	419,2	D^0_{-4} ; G^0_{-3}	427	— 9
—	—	0	394,1	Φ^1_{-2}		—
375	0	0	371,8			+ 22
336	2	1	334,3	B^1_{-4} ; F^1_{-3}	353	— 17
280	0	—	—	Σ^1_{-1} ; Σ^1_{-0}	265	+ 14
256	1	0	256,4	D^1_{-4} ; G^1_{-3}	266	— 10
237	0	1	235,5	N^0_{-4} ; N'^0_{-3}	249	— 12
216	0	0	213,9			+ 24
179	1	1	179,8	B^2_{-4} ; F^2_{-3}	192	— 13
118	0	—	—	Σ^2_{-1} ; Σ'^2_{-0}	104	+ 13
100	0	—	—	D^2_4 ; G^2_{-3}	105	— 5
075	0	—	—	N^1_{-4} ; N'^1_{-3}	088	— 13
046	0	0	045,4	Q^0_{-2}	051	— 5 : +15
016	1	—	013,5	B^3_{-4} ; F^3_{-3}	031	— 15

Emis. ν cm⁻¹	Emis. I	Fluor. I	Fluor. ν cm⁻¹	Attribution	Calcul. ν cm⁻¹	Emis. $\nu_{exptle}-\nu_{calc.}$ cm⁻¹
32890	0	—	—	Q^{1}_{-2}	32890	0
797	0		—	P^{0}_{-3} ; P'^{0}_{-2}	808	— 11
735	0	—	—	Q^{2}_{-2}	729	+ 6
633	0	—	—	P^{1}_{-3} ; P'^{1}_{-2}	647	— 14
572	0	—	—	Φ^{0}_{-3}	571	+ 1
—	—	0	32550,3	B^{0}_{-5} ; F^{0}_{-4}	522	—
508	0	1	511,5			— 14
453	1	—	—	Σ^{0}_{-2} ; Σ'^{0}_{-1}	434	+ 18
425	2	—		D^{0}_{-5} ; G^{0}_{-4}	435	— 10
410	0	—		Φ^{1}_{-3}	410	0
348	0	0	347,1	B^{1}_{-5} ; F^{1}_{-4}	361	13
290	0	—	—	Σ^{1}_{-2} ; Σ'^{1}_{-1}	273	+ 16
265	0	—		D^{1}_{-5} ; G^{1}_{-4}	274	— 9
244	0	—		N^{0}_{-5} ; N'^{0}_{-4}	257	— 13
106	0	—		D^{2}_{-5} ; G^{2}_{-4}	113	— 7
056	0	—		Q^{0}_{-3}	059	— 3
31980	1	—		Λ^{0}_{0}	31980	0
31895	0	—		Q^{1}_{-3}	898	— 3
31816	0	—		Λ^{1}_{0}	819	— 3
654	0	—		Λ^{2}_{0}	658	— 4
457	0	—		Σ^{0}_{-3} ; Σ^{0}_{-2}	442	+ 14
431	0	—	—	D^{0}_{-6} ; G^{0}_{-5}	443	— 12
378	0	—	—	π^{0}_{0}	31372	+ 6

de comparer les intensités des spectres de fluorescence et d'émission nous avons changé la notation des intensités de GARFORTH et d'INGOLD de la manière suivante (tableau III).

TABLEAU III

Notations des intensités de bandes

GARFORTH et INGOLD	Notre travail
SS	10
S	8
*m*S	6
m	4
mw	2
w	1
ww	0

Il y a un très bon accord entre les valeurs des fréquences des bandes observées en émission et en fluorescence ; l'écart entre les valeurs correspondantes étant en général inférieur à l'erreur expérimentale.

Les valeurs de ASUNDI et PADHYE sont souvent de 5 à 10 cm⁻¹ plus grandes que les nôtres du fait qu'ils ont mesuré les têtes des bandes tandis que nous avons mesuré les positions des maxima d'intensité.

Ajoutons que les intensités des bandes observées par ASUNDI et PADHYE ont été estimées visuellement sur une échelle 0 à 10. Leurs estimations sont en bon accord avec les nôtres. L'accord entre nos valeurs et celles de AUSTIN et BLACK qui ont mesuré également les maxima d'intensité des bandes, est bon. Toutefois, notre spectre comporte environ 40 bandes de plus que le leur.

Quarante et une des bandes que nous trouvons en émission n'ont pas été observées dans le spectre de fluorescence. Environ vingt d'entre elles se trouvent également dans le spectre d'émission d'ASUNDI et PADHYE dont certaines sont analysées ici pour la première fois. *Nous avons donc environ* 20 *bandes entièrement nouvelles.*

Le spectre d'ASUNDI et PADHYE comporte environ 40 bandes de plus que le nôtre. Une vingtaine d'entre elles sont indiquées comme incertaines par ces auteurs ; d'autres bandes sont déjà connues dans le spectre de fluorescence mais n'apparaissent pas sur nos clichés.

La plupart des autres, observées par ASUNDI et PADHYE mais absentes de notre spectre et du spectre de fluorescence se trouvent dans la partie la moins intense du spectre, c'est-à-dire vers les plus grandes longueurs d'ondes. Un certain nombre d'entre elles ont été analysées ici pour la première fois.

F. Analyse du spectre.

F 1). — *Partie théorique.*

La condition pour qu'une transition se fasse entre deux états électroniques *n* et *m* avec une probabilité non négligeable est que l'élément de matrice :

$$R_{n,m} = \int \psi_n \, M \, \psi_m^* \, d\tau \neq 0 \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (1)$$

où ψ_n et ψ_m sont les fonctions d'onde *totales* (moléculaires) des deux états, et M une grandeur physique tensorielle (moment dipolaire, moment quadrupolaire, moment dipolaire magnétique, etc...) dépendant des 3 N coordonnées des N particules du système. L'intégrale est étendue à tout l'espace à 3 N dimensions dont $d\tau$ est l'élément de volume.

Une transition *électronique* est interdite lorsqu'on a $R_{n,m} = 0$, ψ_n et ψ_m étant des fonctions propres *purement électroniques* correspondant à un squelette nucléaire donné. Mais l'excitation des vibrations moléculaires peut modifier les fonctions d'ondes totales ψ_n et ψ_m de manière à ce que $R_{n,m}$ ne soit plus nul. Dans ce cas, qui est celui du benzène, la

transition peut se faire (sauf pour la transition 0,0), son intensité dépendant de l'importance de la perturbation des ψ.

Nous ne connaissons pas les expressions exactes de ces fonctions d'onde totales. Néanmoins, la symétrie du champ de potentiel est identique à la symétrie de la molécule, et, par conséquent, l'équation de SCHRÖDINGER doit rester invariante par rapport au groupe de symétrie de la molécule. Seul l'ordre des intégrations est alors changé par les opérations de symétrie.

La condition pour qu'une transition se fasse ($R_{n,m} \neq 0$) s'obtient par application de la théorie des groupes. Voici comment cette condition peut être formulée ([13]).

Une transition est permise quand la fonction à intégrer $(\psi_m^* M \psi_n)$ reste invariante pour toutes les opérations de symétrie de la molécule (*), ou encore, ce qui revient au même, que le produit $\psi_m \; \psi_n$ contient un terme qui ait les mêmes propriétés de transformation que l'opérateur M.

Si l'axe des z est l'axe principal de la molécule les transitions $T_z \neq 0$, $T_x = T_y = 0$ donnent des bandes *parallèles* à cet axe, elles sont *perpendiculaires* si $T_z = 0$.

Le benzène est une molécule hexagonale du groupe de symétrie D_{6h}.

Les seules représentations qui se transforment comme une translation pour le groupe de symétrie D_{6h} sont les représentations $A_{2u}(T_z)$ et E_u^- (T_x,T_y)([13]).

Pour que la transition ${}^1B_{2u}$ — ${}^1A_{1g}$ devienne permise, il faut donc une perturbation vibrationnelle dont la représentation soit telle que le produit :

$$p.(A_{1g}.B_{2u}) = A_{2u} \text{ ou } E_u^- \; (**)$$

où p est le produit des représentations de symétrie de toutes les vibrations en question. Si on considère les produits des représentations du groupe de symétrie D_{6h}, on trouve :

$$p.\ (A_{1g}.B_{2u}) = A_{2u} \text{ si } p = b_{1g} \; (***)$$

$$p.\ (A_{1g}.\ B_{2u}) = E_u^- \text{ si } p = e_g^+$$

(*) Les propriétés de symétrie du produit de deux fonctions s'obtiennent en faisant ce qu'on appelle l'opération de produit direct.

Dans le cas où M est un moment dipolaire, c'est-à-dire un vecteur, il faut que le produit direct de $\psi_n \; \psi_m$ se transforme comme un vecteur (symétrie de translation).

(**) Les deux états électroniques sont des singulets. Il n'est donc pas nécessaire de considérer les fonctions d'onde de spin des électrons.

(***) Les lettres en majuscules et minuscules se réfèrent à la symétrie des fonctions d'onde purement électronique et de vibration respectivement. Toutefois les représentations indiquées par des lettres en minuscules ont les mêmes éléments de symétrie que les lettres correspondantes en majuscules. Rappelons que A_{1g} est l'état électronique fondamental de la molécule C_6H_6, B_{2u} son premier état singulet excité.

Remarquons qu'en réalité la transition est seule permise pour $p = e_g^+$, car Bright WILSON ([9]) a démontré qu'il ne peut pas exister de vibrations actives de symétrie b_{1g} dans le benzène. Il aurait pu arriver que le produit de symétrie des autres vibrations actives donne $p = b_{1g}$, mais d'après l'analyse de notre spectre d'émission, ce cas ne se produit pas.

Pour déterminer quelles vibrations des deux états électroniques se manifesteront dans le spectre d'émission il faut donc connaître les caractéristiques de symétrie de tous les modes possibles de vibration du benzène.

Dans le tableau IV sont donnés, selon INGOLD et ses collaborateurs ([14]), les fréquences fondamentales en nombres d'onde, les types de vibration et leurs propriétés de symétrie dans les états ${}^1A_{1g}$ et ${}^1B_{2u}$.

TABLEAU IV

Fréquences fondamentales de vibration de benzène aux états ${}^1A_{1g}$ et ${}^1B_{2u}$ selon INGOLD et ses collaborateurs ([14])

Type de vibration	Type de symétrie	Etat électronique ${}^1A_{1g}$ Fréq. fondamentale νcm^{-1} (vapeur)	Etat électronique ${}^1B_{2u}$ Fréq. fondamentale ν cm^{-1} (vapeur)
ν_2	a_{1g}	992	923
ν_1		3062 (1)	3130
ν_6	b_{1u}	1010 (2)	985
ν_5		3060	3130
ν_{18}	e_g^+	(606) 608	521
ν_{15}		(3047) 3060 (3)	3080
ν_{16}		(1596) 1600	1470
ν_{17}		1178	1130
ν_{13}	e_u^-	1485	1470
ν_{14}		1057	940
ν_{12}		3080	3130
ν_{20}	e_u^+	(405) 404	243
ν_{19}		970 (4)	706
ν_{11}	e_g^-	849	585
ν_3	a_{2g}	1326	1210
ν_9	b_{2u}	1648	1510
ν_{10}		1110	1010
ν_4	a_{2u}	671	513
ν_8	b_{2g}	703	365
ν_7		985	575

Les valeurs entre parenthèses se réfèrent à l'état liquide (spectre RAMAN).

(1) Nous trouvons 3.064 cm^{-1}.
(2) Nous trouvons 1.016 cm^{-1}.
(3) Nous trouvons 3.055 cm^{-1}.
(4) Nous trouvons 977 cm^{-1}.

Le spectre d'émission a été analysé en faisant appel à ces diverses vibrations : les bandes sont interprétées par des combinaisons de fréquence de vibration superposées à la transition électronique pure. Les vibrations en question possèdent des propriétés de symétrie permettant la transition globale.

Les valeurs des fréquences du tableau IV ne sont pas connues avec la même précision pour toutes les vibrations. A l'état fondamental, toutes sauf les fréquences de vibrations $b_{2u}(C) = 1.648$ cm^{-1} et $b_{2u} = 1.110$ cm^{-1} semblent être établies avec une grande précision.

Pour l'état excité $^1B_{2u}$ les fréquences de vibration sont connues d'après les analyses des spectres d'absorption et de fluorescence de C_6H_6 et de ses composés deutérés [INGOLD, etc... ([14])] à l'exception des vibrations de symétrie e_u^-, a_{2g} et b_{2u}. Les fréquences de ces dernières ont seulement été calculées à quelques % près, à l'aide des expressions que WILSON ([15]) et BELL ([16]) ont données de l'énergie potentielle du benzène à l'état excité.

L'application des règles de sélection [SPONER et TELLER ([13])] et du principe de FRANCK-CONDON facilitent l'analyse. Dans le cas du benzène, où l'interdiction de la transition électronique est atténuée par l'excitation d'au moins une vibration non totalement symétrique, les règles de sélection indiquent qu'à la transition ainsi perturbée il y aura superposition de la structure de vibration d'une transition permise (voir plus loin).

F 2). — *Structure du spectre d'émission du benzène.*

a) Toutes les bandes du spectre d'émission ont pu être rangées dans les vingt-six systèmes A, B, C... du tableau V. La notation est analogue à celle qui a servi à GARFORTH et INGOLD pour l'analyse du spectre de fluorescence. Ces auteurs ont trouvé dix-neuf systèmes, dont nous retrouvons dix-sept en émission (A, B, C, D, E, F, G, H, I, J, N, O, P, Q, U, V et Y). Deux systèmes, M = 38.090 + 521 + 585 — 849 et W = 38.090 + 521 — 2 × 986, n'ont pas été observés en émission.

Nous sommes d'accord avec GARFORTH et INGOLD sur l'attribution des bandes apparaissant en émission et en fluorescence, sauf pour les bandes des systèmes H, N, P et Y que nous avons été amenés à attribuer à six systèmes différents H′, N′, P, Σ, Σ′ et Φ.

Nous avons introduit les systèmes θ, Λ π et Φ afin de classer des bandes qui n'apparaissent qu'en émission.

Notre analyse diffère de celle d'ASUNDI et PADHYE pour l'interprétation d'une trentaine de bandes ; de plus nous avons pu classer pour la première fois certaines des bandes observées par ces auteurs.

La notation employée est la suivante :

p' se réfère au nombre quantique de la vibration $a_{1g}(C)$ à l'état excité.

p'' se réfère au nombre quantique de la vibration $a_{1g}(C)$ à l'état fondamental.

s se réfère au nombre quantique de vibration associée à la séquence 243 s — 404 s = — 161 s, due à l'excitation simultanée de s quanta de la vibration $e_u^+(C)$ dans les deux états électroniques (*). Les trois dernières colonnes indiquent le nombre de quanta p', p'' et s excités pour chaque système. Les autres fréquences du tableau V sont des fréquences fondamentales de vibrations. La fréquence de 38.090 cm^{-1} qui se trouve dans chaque système correspond à la valeur de l'origine électronique de la transition $^1B_{2u}$ — $^1A_{1g}$.

TABLEAU V

	p'	p''	s
A = 38090 + 521 + 923 p' — 992 p'' — 161 s	0,1	0 - 3	0 - 4
B = 38090 — 608 + 923 p' — 992 p'' — 161 s	0 - 2	0 - 5	0 - 5
C = 38090 + 2 × 521 — 608 — 992 p''	—	0,1	—
D = 38090 + 521 — 2 × 608 + 923 p' — 992 p'' — 161 s	0 - 2	0 - 6	0 - 4
E = 38090 + 2 × 521 — 1600	—	—	—
F = 38090 — 1600 — 992 p'' — 161 s	—	0 - 4	0 - 5
G = 38090 + 521 — 608 — 1600 — — 992 p'' — 161 s	—	0 - 5	0 - 4
H = 38090 — 608 + 2 × 243 — 992 p''	—	0,1	—
H′ = 38090 — 1600 + 2 × 243	—	—	—
I = 38090 + 2 × 243	—	—	—
J = 38090 — 161 s	—	—	1
N = 38090 + 585 — 849 — 608 — 992 p'' — 161 s	—	0 - 5	0 - 3
N′ = 38090 + 585 — 849 — 1600 — 992 p'' — 161 s	—	0 - 4	0 - 3
O = 38090 + 585 — 849	—	—	—
P = 38090 — 608 — 2 × 849 — 992 p''	—	0 - 3	0 - 1
P′ = 38090 — 1600 — 2 × 849 — 992 p'' — 161 s	—	0 - 2	0,1
Q = 38090 — 3055 + 923 p' — 992 p'' — 161 s	1 ?	0 - 3	0 - 2
U = 38090 — 2 × 608	—	—	—
V = 38090 + 521 — 608	—	—	—
Y = 38090 — 703 — 849	—	—	—
θ = 38090 — 608 — 2 × 1016 — — 992 p'' — 161 s	—	—	0 - 3
Φ = 38090 + 521 — 3064 — 992 p'' — 161 s	—	0 - 3	0 - 4
Σ = 38090 — 608 — 3064 — 992 p'' — 161 s	—	(0-3) ?	(0-2) ?
Σ′ = 38090 — 1600 — 3064 — 992 p'' — 161 s	—	(0-2) ?	(0-2) ?
Λ = 38090 — 2 × 3055 — 161 s	—	—	—
π = 38090 — 608 — 2 × 3055	—	—	—

Spectre d'émission du benzène : systèmes de bandes.

(*) Dans le tableau 2, où se trouve l'attribution de chaque bande, p' est indiqué par des indices inférieurs positifs, p'' par des indices inférieurs négatifs et s par des indices supérieurs.

b) *La transition* (0-0).

On ne trouve pas dans le spectre du benzène à l'état gazeux la bande correspondant à la transition purement électronique ${}^1B_{2u}$ - ${}^1A_{1g}$ qui doit être située à 38.090 cm^{-1}. La bande d'intensité 4 située à 38.084 cm^{-1} (tableau II) au voisinage de la transition interdite (0-0) correspond par sa fréquence et par son intensité à la bande B_1^2.

La bande 0-0 élargie et déplacée vers le rouge apparaît par contre dans le spectre du benzène solide ([17, 18]) où le champ de force du réseau cristallin crée une perturbation suffisante pour lever l'interdiction.

c) *Les origines des systèmes.*

Les bandes A_o^o, B_o^o..... $_o^o$ sont les *origines* des systèmes. La structure typique d'une transition permise se superpose à ces origines.

Pour toutes les bandes $_o^o$ (sauf J_o^o qui est interdite car elle correspond à l'origine électronique), il y a excitation d'une ou de plusieurs vibrations non totalement symétriques. Le produit des symétries de ces vibrations contient la représentation e_g^+ nécessaire pour lever l'interdiction permise (c'est-à-dire $p = e_g^+$).

Les origines les plus intenses doivent être celles pour lesquelles il y a changement d'un quantum d'une vibration e_g^+. Les origines qui correspondent à un changement simultané (1-1) de vibration antisymétrique et à un saut d'un quantum de e_g^+ doivent aussi donner naissance à des bandes intenses.

Les origines A_o^o, B_o^o, F_o^o et Q_o^o correspondent au premier cas, car elles comportent respectivement le changement d'un quantum de e_g^+ (C1) 521, e_g^+ (C1) 608, e_g^+ (C 2) 1.600 et e_g^+ (H1) 3055. Or, les intensités de ces bandes ne sont pas égales pour d'autres raisons. Le système A est, *en émission*, moins intense que le système B, parce que la répartition des molécules de benzène sur les divers niveaux de vibration de l'état supérieur est telle que la transition correspondante est moins favorisée dans les conditions de l'expérience. Par contre, *en absorption* où intervient la distribution de Boltzmann dans l'état fondamental, le système A est plus intense que le système B.

L'intensité du système F est modifiée par des effets de résonance avec le système B (voir la référence 3). Le système Q n'est que d'intensité moyenne. On peut concevoir en effet que les vibrations des carbones perturbent plus fortement les électrons π du noyau benzénique.

L'excitation de la vibration e_g^+(C1) (système B) lèvera donc l'interdiction de la transition électronique d'une manière plus efficace que l'excitation de la vibration e_g^+(H1) (système Q).

d) *Structure superposée.*

Examinons maintenant la structure de vibration qui se superpose aux origines des systèmes. En effet, on observe la structure suivante conformément aux règles de sélection et du principe Franck-Condon :

I) Des progressions 0-*n* de vibrations totalement symétriques donnent naissance à des bandes de forte intensité relative.

Dans le spectre d'émission du benzène nous trouvons surtout bien développées des progressions correspondant à la vibration totalement symétrique a_{1g}(C) 992 cm^{-1} de l'état fondamental ${}^1A_{1g}$; par exemple, pour le système B, des nombres quantiques 0 à 5 ; pour D, 0 à 6 ; pour N, 0 à 5, etc...

Comme on peut s'y attendre, seuls les niveaux inférieurs de la vibration correspondante sont excités à l'état ${}^1B_{2u}$. Néanmoins dans le système B, le plus intense, la vibration de fréquence 923 cm^{-1} est excitée jusqu'à deux nombres quantiques.

L'excitation de la deuxième vibration totalement symétrique a_{1g}(H) 3.064 est observée en émission dans le système Φ. Il est possible qu'elle le soit aussi dans le système Σ mais des difficultés particulières qui s'opposent à l'analyse de ce système ne nous permettent pas d'être plus affirmatifs.

II) Des séquences (0-0), (1-1) ... (*n-n*) de vibrations non totalement symétriques donnent naissance à des bandes d'intensité moyenne.

L'excitation de la vibration e_u^+(C) correspond à cette règle. Les séquences des autres vibrations non totalement symétriques ne se sont pas développées en émission et c'est le facteur de Boltzmann correspondant à la vibration e_u^+(C) dans l'état excité (0,31 pour un quantum de la vibration 243 cm^{-1} à 300° K) qui favorise le développement des séquences de 243 *s*-404 *s*.

Les systèmes C, D, G, N, N′, O et V sont formés par la superposition d'une transition (1-1) sur les origines d'autres systèmes. Ceux qui sont superposés à des systèmes de forte intensité donnent aussi des bandes intenses.

C = A + une transition (1 — 1) de la vibration e_g^+ (C1)
D = B + une transition (1 — 1) de la vibration e_g^+ (C1)
G = F + une transition (1 — 1) de la vibration e_g^+ (C1)
N = B + une transition (1 — 1) de la vibration e_g^+ (H)
N′ = F + une transition (1 — 1) de la vibration e_g^+ (H)
O = J + une transition (1 — 1) de la vibration e_g^+ (H)
V = J + une transition (1 — 1) de la vibration e_g^+ (C1)

III) Des changements de nombres pair de quanta de vibrations non totalement symétriques c'est-à-dire des transitions 0-2, 2-0, 3-1, 2-4, etc... donnent lieu à des bandes faibles. Toutefois l'intensité de ces bandes peut devenir plus importante si

ces changements de quanta se superposent à des systèmes qui sont intenses eux-mêmes, c'est le cas des systèmes H, H', I, P, P', U, θ, Λ et π. Il est intéressant de remarquer que les systèmes H et H' qui correspondent à un saut (2-0) et la vibration e_u^+(C) combinés respectivement aux systèmes forts B et F, sont plus intenses que le système I où il n'y a qu'un changement (2-0) de e_u^+(C) superposé à la transition électronique interdite.

IV) Des changements simultanés du type 0-1, 0-1 ; 1-0, 1-0, etc... des nombres quantiques de deux paires de vibrations non totalement symétriques, donnent lieu à des bandes de très faible intensité.

Comme exemple de ce genre de transition il n'existe en émission que le système Y dont seule la bande Y_0^0 est observée.

F 3). — *Les vibrations excitées en émission.*

Si l'on examine l'ensemble des vibrations possibles du benzène, on constate qu'il n'y en a qu'un nombre assez restreint qui soit actif en émission. Celles-ci sont données sur le tableau VI. Comme on pourrait s'y attendre en émission, le nombre de vibrations excitées à l'état $^1A_{1g}$ est plus grand que ceux de l'état $^1B_{2u}$.

TABLEAU VI

Fréquences fondamentales des vibrations actives en émission

Vibration	Fréquence fondam. à l'état $^1B_{2u}$ (cm^{-1})	Fréquence fondam. à l'état $^1A_{1g}$ (cm^{-1})
a_{1g} (C)	923	992
a_{1g} (H)	—	3064
b_{1u} (C)	—	1016
b_{2g} (C)	—	703
e_g^+ (C1)	521	608
e_g^+ (C2)	—	1600
e_g^+ (H1)	—	3055
e_u^+ (C)	243	404
e_g^- (H)	585	849

Notons certaines particularités des vibrations e_g^+(H1) et a_{1g} (H) dans l'état fondamental.

1) Dans le liquide, la valeur mesurée de e_g^+(H1) est 3.047 cm^{-1} (spectre RAMAN) [19] et la valeur de la fréquence fondamentale a_{1g}(H) est 3.062 cm^{-1}.

A l'état gazeux, la fréquence fondamentale de la vibration e_g^+(H1) est 3.060 cm^{-1} d'après l'analyse par GARFORTH et INGOLD du spectre de fluorescence où cette vibration est active seulement dans le système Q. Enfin ASUNDI et PADHYE admettent pour l'état gazeux la valeur 3.047 cm^{-1}.

En émission, nous obtenons, d'après l'analyse des systèmes Q, Λ et π : e_g^+(H1) = 3.055 cm^{-1}.

La différence entre notre valeur et celle de GARFORTH et INGOLD peut s'expliquer comme suit. Ces auteurs n'ont choisi pour l'analyse que les plus intenses d'un grand nombre de bandes (*). Or, l'examen de leurs données montre qu'ils auraient pu tout aussi bien attribuer au système Q un ensemble de bandes intenses qui se trouvent chacune au voisinage immédiat de celles qu'ils ont choisies, et qui coïncident, aux erreurs expérimentales près, avec celles que nous observons en émission, et généralement aussi avec celles d'ASUNDI et PADHYE (tableau VII).

TABLEAU VII

Position des bandes du système Q

Bande	Pr. étude Emission νcm^{-1}	A Fluoresc. νcm^{-1}	B Fluoresc. νcm^{-1}	Calculé νcm^{-1}	ASUNDI et PADHYE Emission νcm^{-1}
Q^0_0..	35035	35026,3	35038,3 (1)	35035	35038
Q^1_0..	34875	34862,0	34872,4 (1)	34874	34877
Q^2_0..	34708	34702,5	34715,8 (2)	34713	34714
Q^0_{-1}..	34040	34036,5	34045,1 (2)	34043	34046
Q^1_{-1}..	33878	33875,3	33879,1 (2)	33882	33885
Q^2_{-1}..	33720	33711,6 (3)	— (4)	33721	33726
Q^0_{-2}..	33046	33045,4 (3)	— (4)	33051	33060 ?

A. — GARFORTH et INGOLD. — *J. C. S.*, (1948), 427.
B(1). — INGOLD et WILSON. — *J. C. S.*, (1936), 941, spectre de fluor. à haute pression.
B(2). — INGOLD et WILSON. — *J. C. S.*, (1936,) 955, spectre de résonance.
(3) Cette bande ne se trouve pas dans les données originales d'INGOLD et WILSON, *J. C. S.*, (1936).
(4) Pas de bande dans le voisinage (voir note 3).
(5) Chevauchement avec B^3_{-4} ; F^3_{-3}.

La valeur 3.047 cm^{-1} donnée par ASUNDI et PADHYE pour la fréquence de la vibration e_g^+(H1) à l'état fondamental n'est en accord ni avec leurs propres résultats, ni avec les nôtres (tableau VII). Ils ont évidemment supposée qu'elle ne change pas de l'état liquide à l'état gazeux, ce qui est en désaccord avec certaines considérations d'ordre théorique sur l'effet des forces intermoléculaires dans le liquide que nous allons discuter maintenant.

2) La différence entre des fréquences fondamentales des vibrations e_g^+ (H1) et a_{1g}(H) à l'état liquide et à l'état gazeux reste à expliquer.

GARFORTH et INGOLD ont suggéré qu'à l'état liquide, il y a une interaction entre les vibrations

(*) Beaucoup plus grand en fluorescence qu'en émission de par la nature même de l'excitation.

e_g^+(H) 3.055 (*) et a_{1g} (H1) 3.064 (**). Leurs symétries différentes excluent à première vue cette interaction, mais l'effet perturbateur des forces intermoléculaires dans le liquide atténue cette interdiction. L'abaissement du niveau e_g^+ (H1) est une conséquence de la répulsion mutuelle des deux niveaux de vibration. A l'état de vapeur les deux vibrations sont réellement orthogonales.

Toutefois, l'explication de GARFORTH et INGOLD n'est pas entièrement satisfaisante. La répulsion mutuelle des niveaux e_g^+ (H1) et a_{1g}(H) implique, dans le liquide, non seulement un abaissement du niveau e_g^+(H1) mais en même temps une augmentation de la fréquence de la vibration a_{1g} (H). En réalité, on observe l'inverse. Notre spectre d'émission donne 3.064 cm^{-1} pour la fréquence fondamentale de la vibration a_{1g}(H) à l'état de vapeur (***), (****).

Nous pensons qu'il y a un important effet supplémentaire qui abaisse les deux niveaux e_g^+(H1) et a_{1g}(H) quand on passe de la vapeur au liquide. Cet effet serait dû à l'action des forces intermoléculaires sur les atomes d'hydrogène. La perturbation des atomes H périphériques doit être plus marquée que celle des atomes de carbone du noyau benzénique.

De semblables petits abaissements de fréquences ont été constatés pour plusieurs molécules ([19]) au passage de l'état de vapeur à l'état de liquide.

L'importance relative des deux effets peut être évaluée en faisant l'hypothèse que le déplacement d dû à la répulsion mutuelle des deux niveaux e_g^+ (H1) et a_{1g}(H) ainsi que l'abaissement a de ceux-ci dû à la perturbation des atomes d'hydrogène, sont respectivement du même ordre de grandeur pour ces deux niveaux (fig. 2).

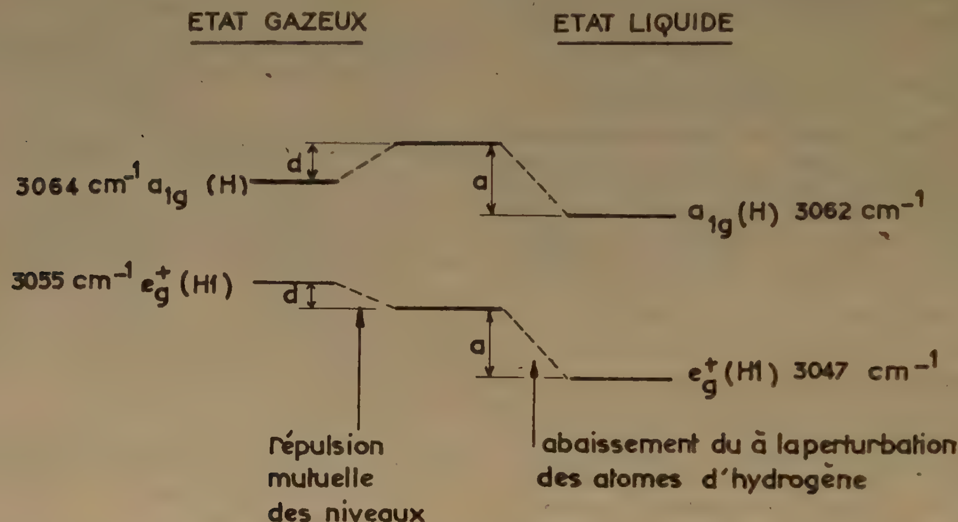


Fig. 2. — Effets des forces intermoléculaires sur les niveaux de vibration a_{1g} (H) et e_g^+(H 1)

L'expérience conduit aux valeurs :

$|d|$ = 3 cm^{-1} dont l'ordre de grandeur semble très raisonnable.
a = 5 cm^{-1}

G. La durée de vie de l'état $^1B_{2u}$.

La fluorescence a été étudiée dans des conditions permettant l'établissement d'un équilibre thermique entre les différents états de vibration de l'état excité. Mais une comparaison des intensités des systèmes de bandes observés en émission par nous et en fluorescence par INGOLD et ses collaborateurs n'a pas montrée de différences notables. De cette grande ressemblance entre les spectres d'émission et de fluorescence nous pouvons conclure que les conditions

(*) Valeur d'INGOLD 3.060 cm^{-1}.

(**) Valeur d'INGOLD 3.062 cm^{-1}. Cette vibration n'est pas active en fluorescence selon GARFORTH et INGOLD. Notre analyse démontre qu'elle est au contraire active en fluorescence. La valeur d'INGOLD correspond à celle qu'on obtient d'après le spectre RAMAN à l'état liquide.

(***) La valeur a_{1g}(H) 3.054 donnée par ASUNDI et PADHYE ne semble pas correcte. Voir la référence ([3])

(****) Il est intéressant à remarquer que BHAGAVANTUM et RAO ([20]) ont trouvé une valeur de 3.069 cm^{-1} dans le spectre RAMAN de la vapeur de C_6H_6. Ils n'ont pas observé la bande qui correspond à 3.047 cm^{-1} dans le liquide.

d'observation du spectre d'émission doivent permettre également l'établissement de l'équilibre thermique à l'état $^1B_{2u}$. Cela est confirmé d'abord par le fait que les bandes $^0_0$ sont les plus intenses de chaque système (sauf évidemment le système J où la bande J^0_0 est interdite), ensuite par la décroissance normale de l'intensité dans chaque système lorsque le nombre quantique de vibrations augmente.

La durée de vie de l'état supérieur est donc assez longue pour qu'en moyenne les collisions moléculaires aient eu le temps d'établir l'équilibre statistique avant la transition vers l'état fondamental. Or, on peut prévoir ([21]) que l'établissement d'une distribution de Boltzmann pour le benzène à l'état excité exige environ 10^3 collisions. Le temps séparant deux collisions est d'environ 6×10^{-8} sec, dans nos conditions expérimentales. Il en résulte que la *durée de vie minimum de* l'état $^1B_{2u}$ doit être de l'ordre de 6×10^{-5} sec. Or, celle d'un état ordinaire est de l'ordre de 10^{-7} à 10^{-8} sec. La valeur que nous trouvons indique qu'il s'agit d'un *état métastable*.

Cette conclusion est conforme au fait que la transition $^1B_{2u}$ — $^1A_{1g}$ est *interdite à première approximation*.

Nous considérons donc comme bien établi que l'état $^1B_{2u}$ est métastable par rapport à l'état fondamental.

H. Remarque sur l'attribution de l'état électronique supérieur.

Les calculs faits par Roothaan et Mulliken ([22]) sur les énergies des niveaux électroniques du benzène ont conduit ces auteurs à suggérer que l'état supérieur de la transition que nous étudions pourrait être un état $^1B_{1u}$ plutôt qu'un état $^1B_{2u}$.

L'interdiction d'une transition $^1B_{1u}$ — $^1A_{1g}$ peut être levée par l'excitation de vibrations de symétrie e_g^+ ou b_{2g}.

La recherche dans notre spectre de bandes correspondant à l'excitation d'une vibration b_{2g} donne un moyen de trancher la question de l'attribution de l'état supérieur. Les fréquences des vibrations de ce type de symétrie sont, pour l'état électronique fondamental $b_{2g}(C) = 703$ cm^{-1}, $b_{2g}(H) = 985$ cm^{-1} ; pour l'état supérieur respectivement 365 et 575 cm^{-1}.

Si la transition électronique était $^1B_{1u}$ — $^1A_{2g}$, les bandes suivantes auraient dû se trouver dans notre spectre :

(1) 38.090 — 703 = 37.287 cm^{-1}
(2) 38.090 — 985 = 37.105 cm^{-1}
(3) 38.090 + 365 = 38.455 cm^{-1}
(4) 38.090 + 575 = 38.665 cm^{-1}

Or, aucune d'entre elles n'a été observée. La bande qui se trouve vers 38.450 cm^{-1} et qui pourrait correspondre à (3) doit, en réalité, être attribuée à la bande A^1_0, étant données sa position et son intensité. Cette attribution est d'autant plus certaine que les bandes (1) et (2) où les vibrations de symétrie b_{2g} seraient excitées à l'état fondamental, devraient être plus intenses dans le spectre d'émission que la bande (3) où une vibration est excitée à l'état supérieur. Or elles ne sont pas observées.

On peut donc conclure que les bandes observées dans le benzène vers 2.600 Å sont bien dues à la transition $^1B_{2u} \rightarrow {}^1A_{2g}$.

BIBLIOGRAPHIE

(1) *a)* H. Schüler, H. Gollnow et A. Woeldike. — *Phys. Zeitschr.*, (1940), **41**, 381.
b) H. Schüler et A. Woeldike. — *Phys. Zeitschr.* (1941), **42**, 390.
(2) H. Schüler. — *Spectrochimica Acta* (1950), **4**, 85.
(3) S. Leach. — *J. de Chim. Physique* (1954).
(4) *a)* V. Henri. — *J. de Physique* (1922), **3**, 181.
a) V. Henri. — *Structure des Molécules*, Hermann, Paris (1925).
c) G. B. Kistiakowsky et A. K. Solomon. — *J. Chem. Physics*, **5**, (1937), 609.
d) H. Sponer. — *J. Chem. Physics.* (1940), **8**, 705.
e) W. F. Radle et C. A. Beck. — *J. Chem. Physics* (1940), **8**, 507.
(5) *a)* G. B. Kistiakowsky et A. Nelles. — *Phys. Rev.*, (1932), **41**, 595.
b) G. R. Cuthbertson et G. B. Kistiakowsky. — *J. Chem. Physics* (1936), **4**, 9.
c) G. Garforth et C. K. Ingold. — *J. Chem. Soc.* (1948), 427.
d) C. K. Ingold et C. L. Wilson. — *J. Chem. Soc.* (1936), 941, 955.
e) C. L. Wilson. — *J. Chem. Soc.* (1936), 1210.
(6) *a)* W. H. Mc Vicker, J. K. Marsh et A. Stewart. — *Phil. Mag.* (1924), **48**, 628.
b) J. B. Austin et I. A. Black. — *Phys. Rev.* (1930), **35**, 452.
c) R. K. Asundi et M. R. Padhye. — *Indian J. Physics* (1949), **23**, 199.
(7) A. L. Sklar. — *J. Chem. Physics* (1937), **5**, 669.
(8) S. Leach. — *C. R.* **228**, (1949), 1006 ; *J. de Chim. Physique*, à paraître.
(9) S. Leach. — *J. de Chimie Physique* (1952), **49**, 246 ; *ibid.*, à paraître.
(10) H. Chauvin et S. Leach. — *C. R.* (1950), **231**, 1482.
(11) R. Florent et S. Leach. — *J. de Physique* (1952), **13**, 377.
(12) S. Leach et G. Pannetier. — *J. de Physique* (1954), **15**, 413.
(13) H. Sponer et E. Teller. — *Rev. Mod. Physics* (1941), **13**, 75.
(14) C. K. Ingold et divers collaborateurs. — *J. Chem. Soc.* (1946), 222-333 ; (1948), 406-517.
(15) E. B. Wilson. — *Phys. Rev.* (1934), **45**, 706.
(16) R. P. Bell. — *Trans. Far. Soc.* (1945), **41**, 293.
(17) P. Pringsheim et A. Kronenburger. — *Zeitschr. f. Physik* (1926), **40**, 75.
(18) A. Kronenburger. — *Zeitschr. f. Physik* (1930), **63**, 494.
(19) G. Herzberg. — *Infra-Red and Raman Spectra of Polyatomic Molecules*, D. Van Nostrand, New-York (1945).
(20) S. Bhagavantum et A. V. Rao. — *Nature* (1937), **139**, 114.
(21) H. S. W. Massey et E. H. S. Burhop. — *Electronic and Ionic Impact Phenonema*, Oxford (1952).
(22) C. C. J. Roothaan et R. S. Mulliken. — *J. Chem. Physics* (1948), **16**, 118.

RECHERCHES THÉORIQUES SUR LES COMPOSÉS ACÉTYLÉNIQUES

II. — L'ÉTUDE DU DIACÉTYLÈNE PAR LA MÉTHODE DU CHAMP MOLÉCULAIRE SELF-CONSISTENT

par JOSIANE SERRE
Ecole Normale Supérieure, Paris

Manuscrit reçu le 20-7-195[illegible]

SOMMAIRE

Nous avons appliqué la méthode du champ moléculaire self-consistent au calcul des orbitales moléculaires du diacétylène. Les données obtenues relatives à l'état fondamental semblent indiquer que les électrons π du diacétylène sont plus solidement tenus au squelette moléculaire que ceux du butadiène et qu'il n'est pas possible de considérer le diacétylène comme la superposition de deux butadiènes. Bien qu'il ne traduise pas l'effet bathochrome de la transition $N \rightarrow V_1$ du diacétylène par rapport à l'acétylène, ce calcul donne une bonne valeur de la transition $N \rightarrow V_1$.

Introduction.

Continuant nos recherches ([1], [2]) sur les substances acétyléniques, nous avons appliqué la méthode du champ moléculaire self-consistent ([3]) au diacétylène.

Les approximations utilisées sont du même type que celles de R. G. PARR et R. S. MULLIKEN ([4]) pour l'étude du butadiène ou que celles de G. BERTHIER ([5]) dans le cas du fulvène : seuls les huit électrons mobiles sont considérés explicitement, compte tenu de leur interaction mutuelle, dans le champ du squelette moléculaire ; ce squelette est supposé constitué par la simple juxtaposition de quatre carbones dans l'état d'hybridation *sp*, dépouillés de leurs électrons π. La fonction d'onde Ψ_N de l'ensemble des électrons mobiles dans l'état fondamental est écrite comme un produit antisymétrisé d'orbitales moléculaires monoélectroniques orthonormales φ_i, ces orbitales moléculaires φ_i étant décrites par des combinaisons linéaires d'orbitales atomiques :

$$\varphi_i = \sum_r c_{ir} \chi_r \qquad (1)$$

et la détermination des c_{ir} est faite de manière à minimiser l'énergie de l'ensemble :

$$E_N = \int \Psi_N^* \mathcal{H} \Psi_N \, d\tau \qquad (2)$$

Les données empiriques nécessaires au calcul sont celles relatives à la géométrie de la molécule : le diacétylène est linéaire et symétrique. Nous avons adopté les valeurs des longueurs des liaisons déterminées par les spectres infra-rouges ([7]) pris sous grande longueur d'absorption (voir fig. 1) :

$$\begin{cases} ab = cd = 1{,}207 \text{ Å} \\ bc = 1{,}375 \text{ Å} \end{cases}$$

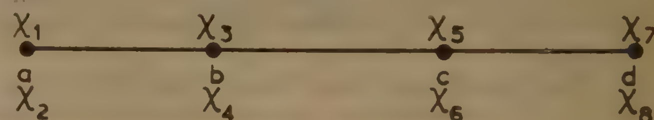


Fig. 1

Calcul des orbitales moléculaires.

Nous avons adopté pour les orbitales atomiques décrivant les deux électrons π d'un carbone acétylénique la forme hydrogénoïde complexe :

$$\chi_{2p\pi_\pm} = \frac{1}{8\sqrt{\pi}} \left(\frac{Z}{a_0}\right)^{\frac{3}{2}} \left(\frac{Zr}{a_0}\right) e^{-\frac{Zr}{a_0}} \sin\theta \, e^{\pm i\varphi} \qquad (3)$$

Nous avons appelé χ_1, χ_3, χ_5, χ_7 les orbitales $2\,p\pi_+$, correspondant respectivement aux carbones *a*, *b*, *c*, *d*, et χ_2, χ_4, χ_6, χ_8 les orbitales $2\,p\pi_-$ des mêmes carbones. Les orbitales moléculaires, combinaisons linéaires d'orbitales atomiques, sont formées *exclusivement* d'orbitales $2\,p\pi_+$ ou $2\,p\pi_-$. Elles sont de la forme :

$$\begin{cases} \varphi_1 = c_1 (\chi_1 + \chi_7) + c_3 (\chi_3 + \chi_5) \\ \varphi_3 = d_1 (\chi_1 - \chi_7) + d_3 (\chi_3 - \chi_5) \\ \varphi_5 = e_1 (\chi_1 + \chi_7) - e_3 (\chi_3 + \chi_5) \\ \varphi_7 = f_1 (\chi_1 - \chi_7) - f_3 (\chi_3 - \chi_5) \end{cases} \qquad (4)$$

Les orbitales φ_2, φ_4, φ_6, φ_8 seront obtenues en remplaçant chaque indice impair n des χ par l'indice pair $(n + 1)$.

Les orbitales φ_1 et φ_2, φ_5 et φ_6 sont dégénérées deux à deux et appartiennent à la représentation irréductible Π_u du groupe de symétrie $D_{\infty h}$ du diacétylène; les orbitales φ_3 et φ_4, φ_7 et φ_8, également

dégénérées deux à deux, appartiennent à la représentation irréductible Π_g.

L'état fondamental est un état singulet de symétrie Σ_g^+, correspondant à la distribution électronique :

$$\varphi_1(1)\ \varphi_1(2)\ \varphi_2(3)\ \varphi_2(4)\ \varphi_3(5)\ \varphi_3(6)\ \varphi_4(7)\ \varphi_4(8)$$

En convenant de représenter par $\varphi_i(\nu)$ simplement l'orbitale φ_i affectée du spin $+\frac{1}{2}$ et par $\overline{\varphi_i}(\nu)$ la même orbitale affectée du spin $-\frac{1}{2}$, la fonction d'onde moléculaire antisymétrisée de l'état fondamental sera de la forme :

$$\Psi_N = (8\,!)^{-\frac{1}{2}} \sum_P (-1)^P \ \ldots \ldots \ P\left(\varphi_1(1)\ \overline{\varphi_1}(2)\ \varphi_2(3)\ \overline{\varphi_2}(4)\ \varphi_3(5)\ \overline{\varphi_3}(6)\ \varphi_4(7)\ \overline{\varphi_4}(8)\right) \tag{5}$$

Avec les conventions rappelées précédemment, la forme explicite de l'hamiltonien est la suivante :

$$\mathcal{H} = \sum_{\nu=1}^{8} T(\nu) + \sum_{\nu=1}^{8} U(\nu) + \sum_{\mu<\nu=1}^{8} \frac{e^2}{r_{\mu\nu}} \tag{6}$$

$T(\nu)$ est l'opérateur d'énergie cinétique pour l'électron ν, $U(\nu)$ est l'opérateur potentiel pour l'électron ν dans le champ du squelette, $\dfrac{e^2}{r_{\mu\nu}}$ est le terme d'interaction entre les électrons μ et ν.

Les coefficients c_{ip} des orbitales moléculaires doivent vérifier le système d'équations linéaires et homogènes :

$$c_{ip}\,(L_{pp} - e_i) + \sum_{q \neq p} c_{iq}\,(L_{pq} - S_{pq}\,e_i) = o \tag{7}$$
$$(p = 1, 3, 5, 7 \text{ ou } 2, 4, 6, 8)$$

où les éléments de matrice L_{pq} sont la somme $I_{pq} + G_{pq}$ des éléments I_{pq} correspondant aux deux opérateurs monoélectroniques de l'hamiltonien $\mathcal{H}$ et G_{pq} correspondant aux opérateurs d'interaction :

$$\begin{cases} I_{pq} = \displaystyle\int \chi_p^*(\nu) \left[\sum_{\nu=1}^{8} T(\nu) + \sum_{\nu=1}^{8} U(\nu)\right] \chi_q(\nu)\, d\tau_\nu \\ G_{pq} = \displaystyle\sum_{i=1}^{4} 2 \left| \int \varphi_i^*(\nu)\, \chi_p^*(\mu) \left(\frac{e^2}{r_{\mu\nu}}\right) \varphi_i(\nu)\, \chi_p(\mu)\, d\tau_\nu d\tau_\mu \right| \\ \qquad - \displaystyle\int \varphi_i^*(\nu)\, \chi_p^*(\mu) \left(\frac{e^2}{r_{\mu\nu}}\right) \varphi_i(\mu)\, \chi_p(\nu)\, d\tau_\nu\, d\tau_\mu \end{cases}$$

Les seules valeurs que peut prendre e_i pour que le système d'équations (7) ait des solutions non nulles sont données par les racines du déterminant séculaire :

$$\left| L_{pq} - S_{pq}\, e \right| = 0 \tag{8}$$

Compte tenu de ces seules valeurs autorisées de e, la résolution du système (7) fournit les huit orbitales moléculaires $\varphi_1, \varphi_2 \cdots\cdots \varphi_8$ dégénérées deux à deux et d'énergie croissante, dont les quatre premières sont utilisées pour calculer les L_{pq} d'un nouveau cycle jusqu'à ce que les coefficients trouvés coïncident avec les coefficients de départ du même cycle.

On trouve pour les I_{pq} en leur étendant la décomposition de GOEPPERT-MAYER et SKLAR [6] la forme suivante :

$$I_{pq} = W_{2p}\, S_{pq} - (\chi_{p+}\, \chi_{q+}, \chi_{q-}\, \chi_{q-}) - \sum_{a \neq q} (A_a, \chi_{p+}\, \chi_{q+}) \tag{9}$$
$$- \sum_{a \neq q} (\chi_{p+}\, \chi_{q+}, \chi_{a+}\, \chi_{a+}) - \sum_{a \neq q} (\chi_{p+}\, \chi_{q+}, \chi_{a-}\, \chi_{a-})$$

$W_{2p} = -10{,}91$ eV [8] est l'énergie d'un électron $2\,p\pi$, appartenant à un atome de carbone isolé dans l'état de valence approprié. On voit ainsi que les I_{pq} où p et q sont de parité différente sont nuls. Il en est de même, p et q vérifiant la même condition, pour les G_{pq} donc pour les L_{pq}.

Les L_{pq}, p et q de même parité, reflètent la symétrie moléculaire et l'on a l'égalité : $L_{pq} = L_{(p+1)(q+1)}$, p et q impairs.

De plus, les orbitales moléculaires sont soit symétriques soit antisymétriques par rapport à l'échange des carbones a et d, b et c ; on peut ainsi scinder le déterminant séculaire en deux équations du second degré de la forme :

$$\left| L_{pq} + L_{pr} - (S_{pq} + S_{pr})\, e \right| = 0 \tag{I}$$

et :

$$\left| L_{pq} - L_{pr} - (S_{pq} - S_{pr})\, e \right| = 0 \tag{II}$$

ceci pour $p = 1$ ou 3, les couples q et r ayant les valeurs 1 et 7, 3 et 5.

La matrice I sert à déterminer les coefficients des orbitales de symétrie Π_u, et la matrice II ceux des orbitales de symétrie Π_g.

Les valeurs des énergies s'obtiennent en fonction de quatre types d'intégrales, portant sur les orbitales moléculaires :

$$\begin{cases} I_i = \displaystyle\int \varphi_i^*(\nu)\ H(\nu)\ \varphi_i(\nu)\ d\tau_\nu \\ J_{ij} = \displaystyle\int \varphi_i^*(\nu)\ \varphi_j^*(\mu) \left(\frac{e^2}{r_{\mu\nu}}\right) \varphi_i(\nu)\ \varphi_j(\mu)\ d\tau_\nu\, d\tau_\mu \\ K_{ij} = \displaystyle\int \varphi_i^*(\nu)\ \varphi_j^*(\mu) \left(\frac{e^2}{r_{\mu\nu}}\right) \varphi_i(\mu)\ \varphi_j(\nu)\ d\tau_\nu\, d\tau_\mu \\ Z_{ij}^{kl} = \displaystyle\int \varphi_i^*(\nu)\ \varphi_j(\nu) \left(\frac{e^2}{r_{\mu\nu}}\right) \varphi_k^*(\mu)\ \varphi_l(\mu)\ d\tau_\nu\, d\tau_\mu \end{cases} \tag{10}$$

Compte tenu des relations liant les orbitales moléculaires, on a :

$$\begin{cases} I_i = I_{i+1} \\ J_{ij} = J_{i+1,j+1} \end{cases} \qquad \begin{cases} K_{i,j} = K_{i+1,j\pm 1} \\ K_{i,j+1} = K_{i+1,j} \end{cases} \qquad \text{i et j impairs,}$$

enfin les $Z_{i,i+1}^{j,j+1}$ ainsi que les $Z_{i,i}^{j,j+1}$ ou $Z_{i+1,i+1}^{j,j+1}$ sont nuls. Les $Z_{i,j}^{i+1,i+1}$ sont égaux aux K_{ij} correspondants, toujours pour *i* et *j* impairs.

Les intégrales atomiques intervenant dans le calcul des déterminants séculaires ont été déterminées de la manière suivante : les intégrales de recouvrement ont été calculées exactement ; les intégrales à deux centres ont été évaluées par interpolation des tables numériques de M. Kotani (9) et de ses collaborateurs. Les intégrales à trois ou quatre centres du type $(a_+ b_+, c_+ d_+)$ et du type $(a_+ b_+, c_- d_-)$ ont été déterminées par la formule de Sklar (10). Pour calculer les intégrales à trois et quatre centres du type $(a_+ b_-, c_+ d_-)$ et du type $(a_+ b_-, c_- d_+)$, on procède de la manière suivante : la molécule étant linéaire, on a les relations :

$$\begin{cases} (a_+ b_-, c_+ d_-) = \frac{1}{2}\Big[(a b, c d) - (a b, c_s d_s)\Big] - (a_s b, c_s d) \\ \text{et} \\ (a_+ b_-, c_- d_+) = \frac{1}{2}\Big[(a b, c d) - (a b, c_s d_s)\Big] + (a_s b, c_s d) \end{cases} \qquad (11)$$

[pour la notation, voir la référence (11)].

Comme la formule approchée de Sklar n'est utilisable que pour les intégrales du type (ab, cd) et $(ab, c_s d_s)$, il faut vérifier que la relation :

$$\Big[(a b, a b) - (a b, a_s b_s)\Big] = 2 (a_s b, a_s b) \qquad (12)$$

valable pour les intégrales à deux centres, existe encore pour les intégrales à trois et quatre centres. En développant dans l'expression des intégrales (ab, cd) et $(ab, c_s d_s)$ $\frac{1}{r_{12}}$ en harmoniques sphériques et en appliquant à l'expression obtenue l'identité dite du « théorème d'addition sur la sphère », on trouve :

$$\begin{cases} (a_- b_-, c_+ d_-) = 0 \\ \text{et :} \\ (a_+ b_-, c_- d_+) = 2 (a_s b, c_s d) = \Big[(a b, c d) - (a b, c_s d_s)\Big] \end{cases} \qquad (13)$$

expression à laquelle on peut appliquer la formule de Sklar.

Les intégrales de pénétration nécessaires au calcul des I_{pq} proviennent, par interpolation, des tables de Berthier (12). Dans les calculs faits pour Z = 3,43 (1), valeur de Z adoptée pour que le potentiel d'ionisation de l'acétylène soit proche de sa valeur expérimentale, nous avons choisi comme coefficients de départ les coefficients L.C.A.O. obtenus en prenant des β appropriés aux longueurs des liaisons et en introduisant toutes les intégrales de recouvrement dans la normalisation. Au cours des itérations successives, les variations des L_{pq} diminuaient, bien que par oscillations alternées, et, après deux interpolations intermédiaires, nous avons pu, au bout de neuf itérations, obtenir des valeurs des L_{pq} qui étaient reproduites à moins d'un 0,001 eV près avec les coefficients calculés à partir de ces éléments. Enfin, en utilisant la relation :

$$e_i = I_i + \sum_{j=1}^{4} (2 J_{ij} - K_{ij}), \qquad (14)$$

la valeur de e_i provenant de la dernière itération, et les intégrales moléculaires ayant été calculées à l'aide des coefficients de cette itération, nous avons vérifié cette égalité à 0,001 e.V. près.

Le tableau I contient les caractéristiques des orbitales moléculaires L.C.A.O. de départ et les orbitales moléculaires self-consistentes pour la valeur Z = 3,43.

Tableau I

Orbitales moléculaires L.C.A.O. Z = 3,43	e_i e.V. à W_{2p} près	
$\varphi_1 = 0{,}3350\ (\chi_1 + \chi_7) + 0{,}4823\ (\chi_3 + \chi_5)$	— 67,17	
$\varphi_3 = 0{,}5320\ (\chi_1 - \chi_7) + 0{,}3695\ (\chi_3 - \chi_5)$	— 32,41	
$\varphi_6 = 0{,}6597\ (\chi_1 + \chi_7) - 0{,}4582\ (\chi_3 + \chi_5)$	32,41	
$\varphi_7 = 0{,}5281\ (\chi_1 - \chi_7) - 0{,}7604\ (\chi_3 - \chi_5)$	67,17	
Orbitales moléculaires self-consistentes Z = 3,43	**e_i e.V. à W_{2p} près**	**I_i e.V. à W_{2p} près**
$\varphi_1 = 0{,}3685\ (\chi_1 + \chi_7) + 0{,}4578\ (\chi_3 + \chi_5)$	— 3,12	— 66,89
$\varphi_3 = 0{,}4900\ (\chi_1 - \chi_7) + 0{,}4272\ (\chi_3 - \chi_5)$	— 0,42	— 62,70
$\varphi_5 = 0{,}6394\ (\chi_1 + \chi_7) - 0{,}4855\ (\chi_3 + \chi_5)$	13,48	— 57,66
$\varphi_7 = 0{,}5639\ (\chi_1 - \chi_7) - 0{,}7323\ (\chi_3 - \chi_5)$	16,87	— 59,10

Tableau II

Orbitales moléculaires self-consistentes	e_i e.V. à W_{2p} près	I_i e.V. à W_{2p} près
$\varphi_1 = 0{,}3534\ (\chi_1 + \chi_7) + 0{,}4492\ (\chi_3 + \chi_5)$	— 4,30	— 65,79
$\varphi_3 = 0{,}4841\ (\chi_1 - \chi_7) + 0{,}4270\ (\chi_3 - \chi_5)$	— 1,23	— 61,08
$\varphi_5 = 0{,}6606\ (\chi_1 + \chi_7) - 0{,}4918\ (\chi_3 + \chi_5)$	12,98	— 55,28
$\varphi_7 = 0{,}5904\ (\chi_1 - \chi_7) - 0{,}7825\ (\chi_3 - \chi_5)$	16,68	— 56,77

Dans les calculs faits pour Z = 3,18, nous avons choisi comme orbitales de départ celles ayant le

même rapport de coefficients que les orbitales self-consistentes du calcul Z = 3,43. Sept itérations ont été nécessaires pour obtenir les L_{pq} avec la même précision et la relation (14) a été vérifiée avec la même précision que précédemment. Le tableau II contient les caractéristiques des orbitales moléculaires self-consistentes pour Z = 3,18.

Etat fondamental et singulets monoexcités du diacétylène.

a) *Etat fondamental et énergie de résonance.*

Dans l'état fondamental du diacétylène, les huit électrons π occupent deux par deux les orbitales φ_1, φ_2, φ_3 et φ_4.

Leur énergie est donnée par :

$$E_N = \sum_{i=1}^{4} 2\, I_i + \sum_{i,j=1}^{4} \sum (2\, J_{ij} - K_{ij}) \qquad (15)$$

qui, compte tenu de la relation (14), se réduit à :

$$E_N = \sum_{i=1}^{4} (I_i + e_i) \qquad (16)$$

Soit E_K l'énergie des électrons π du diacétylène s'ils étaient localisés sur les triples liaisons sans modification des dimensions géométriques de la molécule. La différence ($E_K - E_N$) constitue selon Mulliken et Parr ([13]) l'énergie de résonance verticale :

$$R = E_K - E_N \qquad (17)$$

Le calcul des intégrales moléculaires I, J, K, se fait à l'aide d'orbitales moléculaires, obtenues en orthonormalisant les orbitales bicentriques représentant le schéma à triples liaisons localisées. Le tableau III contient les valeurs de E_N, E_K et de R pour les deux valeurs de Z :

Tableau III

Z	E_N e.V. à 8 W_{2p} près	E_K e.V. à 8 W_{2p} près	R e.V.
3,18	— 264,814	— 264,359	0,455
3,43	— 266,287	— 265,884	0,403

b) *Potentiel d'ionisation.*

Le potentiel d'ionisation est, par définition, la différence entre l'énergie E_I de l'ion qui résulte de l'enlèvement d'un des électrons appartenant à l'une des deux orbitales de plus haute énergie et l'énergie de l'état fondamental :

$$P = E_I - E_N \qquad (18)$$

La distribution électronique correspondant au départ d'un électron des orbitales φ_3 ou φ_4 est représentée par deux fonctions d'onde :

$$\begin{cases} \Psi_1 = (7!)^{-\frac{1}{2}} \sum_P (-1)^P \, P\, [\varphi_1(1)\, \overline{\varphi_1}(2)\, \varphi_2(3)\, \overline{\varphi_2}(4)\, \varphi_3(5)\, \overline{\varphi_3}(6)\, \varphi_4(7)] \\ \Psi_2 = (7!)^{-\frac{1}{2}} \sum_P (-1)^P \, P\, [\varphi_1(1)\, \overline{\varphi_1}(2)\, \varphi_2(3)\, \overline{\varphi_2}(4)\, \varphi_4(5)\, \overline{\varphi_4}(6)\, \varphi_3(7)] \end{cases} \qquad (19)$$

Ces deux fonctions Ψ_1 et Ψ_2 appartiennent toutes deux à la représentation irréductible Π_g du groupe $D_{\infty h}$; elles sont orthogonales et l'on a :

$$\int \Psi_1^* \mathcal{H}\, \Psi_2\, d\tau = 0$$

Toute combinaison linéaire de ces fonctions a donc la même énergie que l'une d'elles et l'énergie de l'ion est donnée par :

$$E_I = \int \Psi_1^* \mathcal{H}\, \Psi_1\, d\tau = \int \Psi_2^* \mathcal{H}\, \Psi_2\, d\tau$$

Dans ces conditions, le potentiel d'ionisation est donné par, au signe près, l'énergie $e_3 = e_4$ des orbitales moléculaires φ_3 ou φ_4. Le tableau IV contient les valeurs de P pour les deux valeurs de Z.

Tableau IV

Z	Orbitales moléculaires	$P_{e.V.}$
3,18	S.C.F.	12,14
3,43	L.C.A.O. antisymétrisées	11,13
3,43	S.C.F.	11,33

Les valeurs obtenues pour Z = 3,43 sont en accord satisfaisant avec la valeur expérimentale [$P_{exp.}$ = 10,79 e.V. ([14])] : il est à noter que la méthode des orbitales moléculaires antisymétrisées fournit un meilleur résultat que la méthode du champ moléculaire self-consistent.

c) *Distribution des charges sur les carbones.*

Pour calculer la distribution des charges électriques le long de la chaîne, nous avons utilisé comme

définition de la charge électrique [15] due aux électrons π et portée par l'atome p l'expression :

$$q_p = 2 \sum_i \left(c_{ip}^2 + \sum_{q \neq p} S_{pq} \; c_{ip} \; c_{iq} \right) \tag{21}$$

où les c_{ip} sont les coefficients S.C.F.

Le tableau V contient les valeurs des charges pour les deux valeurs de Z dans la molécule de diacétylène. La distribution des charges n'est plus uniforme et les carbones tertiaires sont plus chargés que les carbones secondaires.

Tableau V

Z	$q_a = q_d$	$q_b = q_c$
3,18	1,939	2,061
3,43	1,955	2,045

d) *Indices de liaison.*

Nous avons calculé les indices de liaison mobile du diacétylène en utilisant la définition de B. H. Chirgwin et de C. A. Coulson [16]. Les résultats sont rapportés dans le tableau VI. On remarque le très faible indice de la liaison centrale.

Tableau VI

Z	Orbitales moléculaires	$p_{13} = p_{57}$	p_{35}
3,18	S.C.F.	1,431	0,051
3,43	L.C.A.O. antisymétrisées	1,414	0,367
3,43	S.C.F.	1,491	0,086

e) *Constante de force de la liaison centrale.*

On sait que la constante de force k d'une liaison est donnée par la valeur à l'équilibre de la dérivée seconde de l'énergie électronique totale E par rapport à sa longueur r :

$$k = \left(\frac{\partial^2 E}{\partial r^2} \right)_{r = r_0} \tag{22}$$

Pour effectuer le calcul de k dans le cas de la liaison centrale du diacétylène, il faudrait donc compléter l'énergie E_π que fournit notre calcul limité aux électrons π, par l'apport E_σ des électrons formant les liaisons simples C — C et C — H de la molécule. On pourrait, par exemple, représenter l'énergie E_σ en fonction de la distance r par une relation harmonique du type classique et y ajouter l'énergie E_π. Après avoir déterminé par un calcul self-consistent l'énergie E_π pour plusieurs valeurs de r situées de part et d'autre de la distance d'équilibre $r_0 = 1{,}37$ Å, on pourrait alors évaluer k graphiquement sur la courbe $E(\sigma) + E(\pi) = f(r)$. Comme cette façon de procéder oblige à reprendre complètement les calculs de minimisation pour chaque valeur r et introduit néanmoins dans la théorie un élément empirique, l'énergie des électrons σ, il nous a semblé plus raisonnable de conserver intégralement la formule de la théorie semi-empirique [17] en supposant qu'elle reste valable quelle que soit la méthode utilisée pour déterminer les orbitales moléculaires φ :

$$k_{rs} = \tfrac{1}{2} \left\{ \sigma\,(2 - p_{rs}) + \theta\, p_{rs} \right\} + \left\{ \frac{\theta\,\sigma\,(s - t)}{\sigma\,(2 - p_{rs}) + \theta\, p_{rs}} \right\}^2 \frac{\pi_{rs,\,rs}}{4} \tag{23}$$

$\sigma = 5.10^5$ dynes cm^{-1}, constante de force de la liaison C — C ;
$\theta = 15.10^5$ dynes cm^{-1}, constante de force de la liaison C ≡ C ;
$s = 1{,}54$ Å, longueur de la liaison C — C ;
$t = 1{,}20$ Å, longueur de la liaison C ≡ C.

p_{rs} et $\pi_{rs,\,rs}$ représentent ici l'indice et l'autopolarisabilité de la liaison r-s pour l'ensemble des électrons $2\,p\pi_+$ et $2\,p\pi_-$ et ont été calculés à partir des orbitales moléculaires self-consistentes du tableau II par les formules de B. H. Chirgwin et C. A. Coulson [16] qui tiennent compte des intégrales de recouvrement. A cause du terme d'autopolarisabilité qui est négatif, on obtient une valeur de k un peu inférieure à celle d'une liaison σ pure :

$$k = 4{,}76.10^5 \text{ dynes/cm.}$$

Suivant d'anciennes déterminations Raman [18], il avait été attribué à cette liaison une constante de force inférieure à celle de la liaison purement simple de l'éthane ; mais des déterminations récentes de A. V. Jones [19] d'une part et de S. M. Ferigle et A. Weber [20] d'autre part tendent à donner à k une valeur aux environs de $6{,}8.10^5$ dynes/cm.

f) *Etats monoexcités du diacétylène.*

Les orbitales φ_5, φ_6, φ_7 et φ_8, non occupées dans l'état fondamental, permettent en première approximation de calculer les différentes transitions électroniques N → V, correspondant au saut d'un électron d'une orbitale occupée dans l'état fondamental sur l'une des orbitales libres ; ces transitions sont responsables du spectre ultra-violet du diacétylène. Le tableau VII donne, avec les sauts électroniques correspondants, la symétrie des fonctions d'onde représentant les différentes distributions électroniques possibles :

TABLEAU VII

Symétrie	Saut électronique	Symétrie	Saut électronique
Σ_u^-	3-5 et 1-7	Σ_g^-	3-7 et 1-5
Σ_u^+	3-5 et 1-7	Σ_g^+	3-7 et 1-5
Δ_u	3-6 et 1-8	Δ_g	3-6 et 1-6

Par exemple les fonctions d'onde Σ_u^- sont :

$$\left.\begin{aligned}\Psi'_{1\,\Sigma_u} &= \tfrac{1}{2}(8!)^{-\frac{1}{2}} \sum_P (-1)^p P \\ &[\varphi_1(1)\overline{\varphi_1}(2)\varphi_2(3)\overline{\varphi_2}(4)\varphi_4(5)\overline{\varphi_4}(6)\varphi_3(7)\overline{\varphi_5}(8) \\ &[-\varphi_1(1)\overline{\varphi_1}(2)\varphi_2(3)\overline{\varphi_2}(4)\varphi_4(5)\overline{\varphi_4}(6)\overline{\varphi_3}(7)\varphi_5(8) \\ &-\varphi_1(1)\overline{\varphi_1}(2)\varphi_2(3)\overline{\varphi_3}(4)\varphi_3(5)\overline{\varphi_3}(6)\varphi_4(7)\overline{\varphi_6}(8) \\ &+\varphi_1(1)\overline{\varphi_1}(2)\varphi_2(3)\overline{\varphi_2}(4)\varphi_3(5)\overline{\varphi_3}(6)\overline{\varphi_4}(7)\varphi_6(8)]\end{aligned}\right\} \quad (24)$$

et :

$$\left.\begin{aligned}\Psi'_{2\,\Sigma_u^-} &= \tfrac{1}{2}(8!)^{-\frac{1}{2}} \sum_P (-1)^p P \\ &[\varphi_2(1)\overline{\varphi_2}(2)\varphi_3(3)\overline{\varphi_3}(4)\varphi_4(5)\overline{\varphi_4}(6)\varphi_1(7)\overline{\varphi_7}(8) \\ &[-\varphi_2(1)\overline{\varphi_2}(2)\varphi_3(3)\overline{\varphi_3}(4)\varphi_4(5)\overline{\varphi_4}(6)\overline{\varphi_1}(7)\varphi_7(8) \\ &-\varphi_1(1)\overline{\varphi_1}(2)\varphi_3(3)\overline{\varphi_3}(4)\varphi_4(5)\overline{\varphi_4}(6)\varphi_2(7)\overline{\varphi_3}(8) \\ &+\varphi_1(1)\overline{\varphi_1}(2)\varphi_3(3)\overline{\varphi_3}(4)\varphi_4(5)\overline{\varphi_4}(6)\overline{\varphi_2}(7)\varphi_3(8)]\end{aligned}\right\} \quad (25)$$

Le tableau VIII contient les valeurs des intégrales moléculaires I, J, K et Z nécessaires au calcul des transitions, dans les différents types de calcul.

Nous allons tout d'abord expliciter les transitions entre le niveau fondamental Σ_g^+ et les états excités appartenant aux représentations Δ_u et Δ_g ; à chacune des fonctions d'onde de cette symétrie, correspond une seule transition électronique : soient φ_a l'orbitale moléculaire d'où provient l'électron et φ_1 l'orbitale moléculaire occupée par l'électron responsable de la transition après celle-ci. L'énergie d'excitation est donnée par :

$$\begin{aligned} E({}^{1,3}\Psi_{ia}) &= 2\sum_{j\neq i} H_j + H_i + H_a + \sum_{j,k\neq 1}(2J_{jk} - K_{jk}) \\ &+ \sum_{j\neq i}(2J_{ij} - K_{ij}) + \sum_{j\neq i}(2J_{ja} - K_{ja}) + J_{ia} \pm K_{ia} \end{aligned} \quad (26)$$

signe + pour le singulet
signe — pour le triplet

où ${}^1\Psi_{1a}$ est la fonction d'onde de l'état excité, correspondant à la transition $\varphi_a \rightarrow \varphi_1$.

Pour les fonctions appartenant aux représentations Σ_u^-, Σ_u^+, Σ_g^- et Σ_g^+, il n'en est plus de même. La figure 2 donne les schémas des arrangements électroniques dont les combinaisons donnent lieu aux états Σ_u^- et Σ_u^+:

TABLEAU VIII

Intégrales molécul. en e.V.	Z = 3,43 Méth. L.C.A.O. antisymétrisée	Z = 3,43 Méthode S.C.F.	Z = 3,18 Méthode S.C.F.
I_1	— 67,452	— 66,895	— 65,793
I_3	— 61,810	— 62,701	— 61,078
I_5	— 57,036	— 57,658	— 55,279
I_7	— 59,911	— 59,101	— 56,771
J_{11}	10,379	10,112	9,761
J_{13}	9,387	9,598	9,204
J_{15}	9,426	9,570	9,154
J_{17}	10,621	10,299	9,917
J_{33}	9,582	9,620	9,218
J_{35}	9,530	9,540	9,120
J_{37}	9,686	9,878	9,497
K_{13}	3,529	3,782	3,463
K_{15}	2,029	2,173	1,943
K_{17}	1,724	1,612	1,389
K_{35}	2,679	2,206	2,025
K_{37}	1,997	2,189	1,958
K_{12}	0,664	0,632	0,627
K_{14}	0,505	0,545	0,524
K_{16}	0,434	0,461	0,433
K_{18}	0,498	0,464	0,425
K_{34}	0,673	0,650	0,638
K_{45}	0,514	0,467	0,432
K_{47}	0,436	0,471	0,434
Z_{56}^{43}	0,606	0,572	0,541
Z_{78}^{43}	0,563	0,599	0,577
Z_{12}^{65}	0,531	0,557	0,536
Z_{12}^{87}	0,602	0,653	0,642

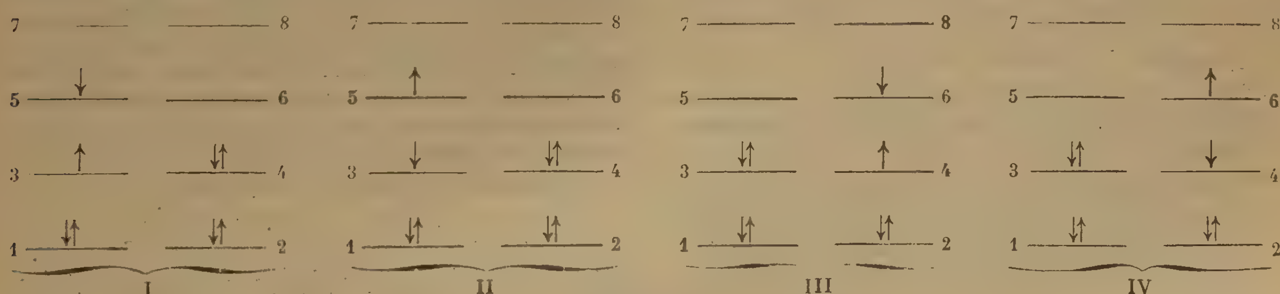


Figure 2

Si Ψ_{I}, Ψ_{II}, Ψ_{III} et Ψ_{IV} sont les fonctions d'onde antisymétriques représentant chacun de ces arrangements, les fonctions d'onde ${}^1\Sigma_u^-$ et ${}^1\Sigma_u^+$ sont :

$$\Psi_{1({}^1\Sigma_u^-)} = \tfrac{1}{2}\,[\Psi_{I} - \Psi_{II} - \Psi_{III} + \Psi_{IV}] \qquad (27)$$

$$\Psi_{1({}^1\Sigma_u^+)} = \tfrac{1}{2}\,[\Psi_{I} - \Psi_{II} + \Psi_{III} - \Psi_{IV}] \qquad (28)$$

Les deux autres singulets Σ_u^- et Σ_u^+ sont obtenus en considérant non plus les transitions 3-5 et 4-6 mais les transitions 1-7 et 2-8. Ceux appartenant aux représentations Σ_g^- et Σ_g^+ sont obtenus en considérant les transitions 3-7 et 4-8 ou les transitions 1-5 et 2-8. La forme des fonctions d'onde totales sera identiquement la même. L'énergie d'excitation pour ces fonctions se sépare en deux termes :

$$E = E_1 \pm E_2 ; \qquad (29)$$

E_1 est l'énergie d'excitation correspondant à une seule des transitions c'est-à-dire à l'énergie d'excitation que l'on trouverait si l'on utilisait comme fonctions d'onde uniquement les fonctions :

$$\left\{\begin{array}{l} \Psi_A = \dfrac{1}{\sqrt{2}}\,[\Psi_{I} - \Psi_{II}] \\[2ex] \Psi_B = \dfrac{1}{\sqrt{2}}\,[\Psi_{III} - \Psi_{IV}] \end{array}\right. \qquad (30)$$

Les valeurs de E_1 sont les mêmes pour Ψ_A et Ψ_B et données par la relation (26). L'existence de E_2 provient de la non-orthogonalité des fonctions Ψ_A et Ψ_B et vaut :

$$E_2 = \int \Psi_A^* \,\mathcal{H}\, \Psi_B \, d\tau \qquad (31)$$

le signe + correspondant aux symétries Σ_u^+ et Σ_g^+ et le signe — aux symétries Σ_u^- et Σ_g^-. Par exemple, pour les transitions 3-5 et 4-6 et pour la symétrie Σ_u^-, on trouve :

$$\begin{aligned} E = {} & 2\,I_1 + 2\,I_2 + 2\,I_4 + I_3 + I_5 + J_{11} + J_{22} \\ & + J_{44} + 4\,J_{12} + 4\,J_{24} + 4\,J_{14} + 2\,J_{13} + 2\,J_{15} \\ & + 2\,J_{23} + 2\,J_{25} + 2\,J_{43} + 2\,J_{45} + J_{35} \\ & - 2\,K_{12} - 2\,K_{14} - 2\,K_{24} - K_{13} - K_{23} \\ & - K_{43} - K_{15} - K_{25} - K_{35} - K_{45} + Z_{56}^{43} \end{aligned} \qquad (32)$$

Le tableau IX contient les symétries des douze singulets monoexcités et la valeur des transitions correspondantes dans les différents modes de calcul.

Le singulet le plus bas est, comme dans l'acétylène, le singulet Σ_u^-, le singulet et le triplet Σ_u^- étant dégénérés, la transition Σ_g^+ — ${}^1\Sigma_u^-$ peut être identifiée, sans correction, à la transition $N \rightarrow V_1$: l'accord avec les résultats expérimentaux est satisfaisant, particulièrement dans le cas du calcul S.C.F. pour Z = 3,43 [valeur expérimentale : $N \rightarrow V_1$ = 5,04 eV [21]].

TABLEAU IX

Sym.	Saut	N → V	N → V	Acétylène (*)	N → V	Acétylène (*)
		Z = 3,43 L.C.A.O. antisymétrisées	Z = 3,43 S.C.F.	Z = 3,43	Z = 3,18 S.C.F.	Z = 3,18
Σ_u	3-5	4,43	4,93	4,23	5,64	5,54
Δ_u	3-6	4,85	5,30	4,93	5,96	6,16
Σ_g^-	1-5	7,70	7,59		8,67	
Σ_g^-	3-7	7.76	8,01		8,99	
Δ_g	1-6	8,04	7,95		9,00	
Δ_g	3-8	8,07	8,36		9,28	
Σ_u^-	1-7	10,20	10,35		11,71	
Δ_u	1-8	10,50	10,62		11,92	
Σ_u^+	3-5	13,93	12,61	17,85	12,65	17,52
Σ_g^+	1-5	14,76	15,16		15,37	
Σ_g^+	3-7	14,62	15,57		15,67	
Σ_u^+	1-7	15,71	15,49		15,98	

Discussion.

Les résultats que nous venons d'énumérer outre qu'ils fournissent la première description théorique perfectionnée des caractéristiques de la structure électronique du diacétylène présentent encore le double intérêt suivant :

1) Comparés aux résultats analogues relatifs à l'acétylène, ils permettent de mettre en évidence les principales conséquences de la conjugaison de deux liaisons triples. En principe, on peut espérer qu'une telle comparaison devrait même permettre de prévoir les conséquences d'une conjugaison plus étendue, mettant en jeu plusieurs liaisons triples. Jusqu'à quel point cet espoir peut-il être considéré comme justifié, nous le verrons dans un instant.

2) Comparés aux résultats analogues relatifs au butadiène, ils permettent de mettre en évidence les différences essentielles qui distinguent la conjugaison de deux liaisons triples de la conjugaison de deux liaisons doubles.

Reprenons ces deux comparaisons de plus près :

(*) Ces valeurs sont légèrement différentes de celles de la référence (1) par suite d'une meilleure décomposition des intégrales de squelette.

a) *Comparaison du diacétylène avec l'acétylène.*

Les principales grandeurs qui interviennent dans cette comparaison sont le potentiel d'ionisation et la transition $N \rightarrow V_1$.

Comme cela a lieu dans de nombreux systèmes conjugués, l'agrandissement des dimensions du système se traduit, dans les composés considérés ici, par une diminution du potentiel d'ionisation (P acétylène, $Z = 3,43$, $= 12,26$ e.V. ; P diacétylène, $Z = 3,43$, $= 11,33$ e.V.). Cette diminution théorique est d'ailleurs en bon accord avec la diminution expérimentale [P exp $= 11,41$ e.V. (14) pour l'acétylène ; P exp $= 10,79$ e.V. (14) pour le diacétylène].

La situation est plus complexe en ce qui concerne la transition $N \rightarrow V_1$: expérimentalement, on constate un léger effet bathochrome du diacétylène par rapport à l'acétylène [$N \rightarrow V_1$ exp. $= 5,23$ e.V. (22) pour l'acétylène ; $N \rightarrow V_1$ exp. $= 5,04$ e.V. (21) pour le diacétylène ; soit une différence de 0,19 e.V.]. Or le calcul théorique, quelle que soit l'approximation considérée, conduit à un léger effet hypsochrome. [$N \rightarrow V_{1\,\text{théo.}} = 5,54$ e.V. pour l'acétylène ; $N \rightarrow V_{1\,\text{théo.}} = 5,64$ e.V. pour le diacétylène dans le calcul S.C.F., $Z = 3,18$; soit une différence de 0,10 e.V.]. Il convient de remarquer que les effets expérimentaux aussi bien que les effets théoriques sont très faibles, de sorte que si l'on n'en considère que la valeur absolue, l'erreur est faible. Il faut cependant en tenir compte, puisqu'il s'agit de la direction même du déplacement. On peut toutefois envisager deux raisons possibles à cette divergence : d'une part, l'introduction des intégrales multicentriques dans le calcul du diacétylène et les approximations faites pour leur calcul ; d'autre part, le fait que l'état excité calculé dans ces conditions ne représente pas l'état excité d'énergie minimum et que c'est la transition entre le niveau fondamental et le niveau excité calculés par deux minimisations séparées qu'il faudrait évaluer. On peut espérer que l'introduction de correctifs pour tenir compte de ces deux observations améliorerait l'accord. On peut remarquer aussi que, si les transitions $N \rightarrow V_1$ de l'acétylène et du diacétylène sont très proches (ce que la théorie traduit d'ailleurs), l'effet bathochrome est beaucoup plus prononcé lorsque l'on passe du diacétylène au triacétylène [$N \rightarrow V_1$ exp. $= 5,04$ e.V. (21) pour le diacétylène ; $N \rightarrow V_1$ exp. $= 4,13$ e.V. (21) pour le triacétylène]. On peut espérer que la théorie rendra mieux compte de cet effet, d'autant plus que des intégrales à trois et quatre centres interviendront dans le calcul des deux molécules. Nous nous proposons de faire ce travail. Il n'en reste pas moins que, pour l'instant, avec les approximations utilisées, la comparaison du diacétylène avec l'acétylène ne permet pas encore de prévoir d'une façon certaine les caractéristiques d'une conjugaison plus étendue, mettant en jeu plusieurs liaisons triples.

b) *Comparaison du diacétylène avec le butadiène.*

Expérimentalement, deux doubles liaisons produisent sur le potentiel d'ionisation le même effet que deux triples liaisons : celui-ci diminue lorsque l'on passe de l'éthylène au butadiène ($P_{\text{exp.}}$ éthylène (23) $= 10,62$ e.V. ; P exp. butadiène (24) $= 9,24$ e.V.) ; mais le potentiel d'ionisation du composé acétylénique reste supérieur à celui de l'éthylénique correspondant (P exp. acétylène (14) $= 11,41$ e.V. ; P exp. diacétylène (14) $= 10,79$ e.V.). Avec les mêmes approximations de calcul, on trouve bien que le potentiel d'ionisation est plus élevé pour le diacétylène que pour le butadiène (P théorique $= 12,14$ e.V. pour le diacétylène ; P théorique $= 9,66$ e.V. pour le butadiène pour $Z = 3,18$).

La comparaison est moins facile pour la transition $N \rightarrow V_1$: on constate expérimentalement un effet bathochrome lorsque l'on passe du butadiène au diacétylène [$N \rightarrow V_1$ exp. $= 6,0$ e.V. (25) pour le butadiène ; $N \rightarrow V_1$ exp. $= 5,04$ e.V. (21) pour le diacétylène]. Théoriquement, on ne retrouve cet effet bathrochrome que dans le cas du butadiène *s*-trans. [$N \rightarrow V_{1\,\text{théor.}} = 5,4$ e.V. pour le butadiène *s*-cis ; 5,7 e.V. pour le butadiène *s*-trans (4) ; $N \rightarrow V_1$ théor. $= 5,64$ e.V. pour le diacétylène]. Mais l'intervalle entre les transitions $N \rightarrow V_1$ du diacétylène et du butadiène [0,9 e.V.] diminue par rapport à celui entre les transitions $N \rightarrow V_1$ de l'acétylène et de l'éthylène [2,38 e.V.] puisqu'il existe un effet bathochrome net lorsque l'on passe de l'éthylène au butadiène et qu'au contraire cet effet est à peu près nul de l'acétylène au diacétylène.

TABLEAU X

Z	Molécule	$q_a = q_d$	$q_b = q_c$
3,18	Diacétylène	1,939	2,061
3,18	Butadiène *s*-cis	0,969	1,031
3,18	Butadiène *s*-trans	0,975	1,025

Par ailleurs, en considérant seulement la distribution des charges qu'indique le tableau X, on pourrait penser que le diacétylène est simplement la superposition de deux butadiènes : la distribution des charges est analogue et leur grandeur est à peu près le double de celles du butadiène mais si l'on se reporte à l'énergie de résonance par électron π et calculée dans les mêmes conditions [$R_{\text{butadiène}}$ (13) $= 0,075$ e.V.

$R_{\text{diacétylène}} = 0{,}057$ e.V.], il est manifeste que chaque électron π d'une molécule acétylénique est moins délocalisé qu'un électron π d'une molécule éthylénique. Ce résultat est en accord avec des travaux expérimentaux récents sur la réactivité comparée des composés éthyléniques et acétyléniques ([26]).

Qu'il me soit permis de remercier ici Mme A. PULLMAN qui a constamment dirigé ce travail et ne m'a point ménagé ses conseils et M. G. BERTHIER qui, grâce à de nombreuses discussions, m'a souvent permis d'élucider bien des problèmes.

BIBLIOGRAPHIE

(1) J. SERRE et A. PULLMANN. — *J. Chim. Phys.*, 1953, **50**, 447.
(2) J. SERRE. — *Compte Rendu*, 1954, **238**, 243.
(3) C. C. J. ROOTHAAN. — *Rev. Mod. Phys.*, 1951, **23**, 69.
(4) R. G. PARR et R. S. MULLIKEN. — *J. Chem. Phys.*, 1950, **18**, 1338.
(5) G. BERTHIER. — *J. Chim. Phys.*, 1953, **50**, 344.
(6) M. GOEPPERT-MAYER et A. L. SKLAR. — *J. Chem. Phys.*, 1938, **6**, 645.
(7) A. VALLANCE-JONES. — *J. Chem. Phys.*, 1952, **20**, 860.
(8) R. S. MULLIKEN. — *J. Chim. Phys.*, 1949, **46**, 497.
(9) M. KOTANI. E. ISHIGURO, K. HIJIKATA, T. NAKAMURA et A. AMENIYA. — *J. Phys. Soc. of Japan*, 1953, **8**, 463.
(10) A. L. SKLAR. — *J. Chem. Phys.*, 1939, **7**, 984.
(11) R. G. PARR et B. L. CRAWFORD. — *J. Chem. Phys.*, 1948 **16**, 1049.
(12) G. BERTHIER. — *J. Chim. Phys.*, 1953, **50**, 194.
(13) R. S. MULLIKEN et R. G. PARR. — *J. Chem. Phys.*, 1951, **19**, 1271.
(14) A. D. WALSH. — *Quart. Rev.*, 1948, **2**, 81.
(15) B. PULLMAN et A. PULLMAN. — *Les Théories Electroniques de la Chimie Organique*, Paris, Masson, 1952.
(16) B. H. CHIRGWIN et C. A. COULSON. — *Proc. Roy. Soc.*, 1950, **A 201**, 196.
(17) G. BERTHIER, B. PULLMAN et J. PONTIS. — *J. Chim. Phys.*, 1952, **49**, 367.
(18) B. TIMM et R. MECKE. — *Zeits, Physik*, 1935, **94**, 1 ; T. Y. WU et S. T. SHEN. — *Chin. J. Phys.*, 1936, **2**, 128 ; A. G. MEISTER et F. F. CLEVELAND. — *J. Chem. Phys.*, 1947, **15**, 349.
(19) A. V. JONES. — *Proc. Roy. Soc.*, 1952, **A 211**, 285.
(20) S. M. FERIGLE et A. WEBER. — *J. Chem. Phys.*, 1953, **21**, 722.
(21) F. BOHLMANN. — *Ber.*, 1951, **84**, 785.
(22) W. KING et C. K. INGOLD. — *J. Chem. Soc.*, 1953, 2740.
(23) R. E. HONIG. — *J. Chem. Phys.*, 1948, **16**, 105.
(24) J. D. MORRISON et A. J. C. NICHOLSON. — *J. Chem. Phys.*, 1952, **20**, 1021.
(25) R. S. MULLIKEN. — *Rev. Mod. Phys.*, 1942, **14**, 265.
(26) J. K. KOCHI et G. S. HAMMOND. — *J. Am. Chem. Soc.* 1953, **75**, 3452.

ÉCHANGES ISOTOPIQUES ENTRE LE SÉLÉNIUM ET LES IONS POLYSÉLÉNIURES ET AUTODIFFUSION DANS LE SÉLÉNIUM

par D. G. TUCK et M. HAISSINSKY
(Institut du Radium, Laboratoire Curie)

Manuscrit reçu le 12-7-54

SOMMAIRE

La transformation allotropique que le sélénium amorphe subit au contact des ions polyséléniures en solution est plus lente à 18° C qu'à 0° C. Comme, d'autre part, le sélénium cristallisé échange plus lentement que la forme amorphe, l'échange observé entre cette variété et les ions polyséléniures est plus rapide à 0° qu'à la température ordinaire. L'échange entre le sélénium métallique et les ions polyséléniures à la température ordinaire est trop rapide pour pouvoir être attribué aux processus de diffusion : il est plutôt déterminé par des phénomènes de cristallisation, recristallisation et altération de surface. Le chauffage de sélénium amorphe à 110° pendant 60 heures n'est pas suffisant pour le transformer complètement en la variété métallique. Le coefficient d'autodiffusion de cette dernière variété a été déterminé à diverses températures par une méthode directe.

Au cours de recherches effectuées précédemment dans notre laboratoire (1) sur les échanges isotopiques entre les variétés allotropiques du sélénium et ses divers ions, quelques observations demandaient d'être plus approfondies et élucidées. Il a été notamment constaté que la variété amorphe, rouge, échangeait plus rapidement en solution aqueuse avec les ions polyséléniures $Se_{\bar{y}}^{-}$ à 0° qu'à 18° C, l'indice moyen y étant maintenu constant. Il a été suggéré que cette anomalie était en rapport avec la transformation allotropique que le sélénium amorphe subit au contact de ses ions en devenant Se métallique, forme qui échange plus lentement, mais des mesures de vitesse de cette transformation n'ont pas été alors faites. Il semblait désirable, d'autre part, d'examiner la possibilité d'utiliser la méthode d'échange pour la détermination du coefficient d'autodiffusion dans le sélénium cristallin et d'en comparer éventuellement les résultats avec ceux qui ont été obtenus pour le soufre par la même méthode (2). Les difficultés que nous avons rencontrées actuellement au cours de cette tentative nous ont conduits à évaluer le coefficient indiqué par une méthode plus directe. Malgré le caractère quelque peu incertain des conclusions que nous avons pu tirer de la deuxième partie de notre travail, il nous a paru intéressant de les indiquer et de les discuter brièvement par suite des renseignements qu'elles comportent sur les applications de la méthode des échanges à la détermination des coefficients d'autodiffusion.

Expériences avec le sélénium amorphe.

Nous avons utilisé, à quelques détails près, le procédé de purification et de préparation de Se et de ses solutions et la technique expérimentale qui ont déjà été décrits et nous n'y reviendrons pas. Notons seulement que le polyséléniure a été obtenu par l'action de H_2Se sur des solutions de Na_2CO_3 et que par un choix approprié de la concentration de ce dernier sel, les ions $Se_{\bar{y}}^{-}$ avaient comme indice moyen $\bar{y} = 2{,}4$ et une concentration 0,1 M. On a toujours opéré sur 20 cm³ de solution contenant 300 mg de Se solide dans lequel on avait incorporé ^{79}Se radioactif comme indicateur.

La détermination de la vitesse de transformation allotropique a été effectuée en mettant en contact, pendant de très courtes durées, au maximum 3 min., la poudre amorphe avec la solution agitée par un courant d'azote purifié et maintenue à une température constante. Les deux phases ont été séparées par filtration après avoir dilué la solution avec un grand excès d'eau désaérée. On comptait ensuite au microscope, à la lumière réfléchie, les nombres des particules rouges et noires. Le rapport Se noir/Se amorphe s'est avéré ainsi toujours plus élevé à 18° qu'à 0° C. Après 3 minutes de contact, la différence était visible même à l'œil nu.

La rapidité plus grande de l'échange à 0° s'explique ainsi simplement par la diminution avec la température de la vitesse de la transformation allotropique, puisque les expériences précédentes avaient déjà montré que le sélénium amorphe échange beaucoup plus rapidement que les variétés cristallines de cet élément.

Echange isotipique entre Se noir et les ions plyséléniures.

Le sélénium métallique a été préparé par chauffage de la variété amorphe à 110° pendant 60 heures. A l'aide du procédé déjà décrit ([2]), nous avons essayé de déterminer la vitesse de l'échange isotopique avec les ions $Se_{2,4}^{-}$ en traçant le log du pourcentage d'échange en fonction du temps de contact. Nous n'avons cependant pu obtenir des résultats reproductibles, les écarts entre les diverses expériences ayant été trop grands pour pouvoir en déduire une relation quelconque. Nous avons vérifié que ni l'oxygène de l'air ni la lumière, deux facteurs dont l'influence éventuelle pourrait varier d'une façon non contrôlable, n'étaient la cause de l'irreproductibilité. Il est devenu, par contre, assez rapidement évident que l'âge de préparation de la phase solide est d'une importance considérable pour la vitesse de l'échange. Les quelques valeurs que nous donnons ci-après le montrent clairement :

Age de Se (en jours)	Durée de contact (en heures)	Pourcentage d'échange
8	2,55	25,60
49	2,75	12,8
50	2,50	17,0
11	4,23	33,55
13	3,58	12,9
27	4,67	14,4
73	24,50	23,5

De plus, les pourcentages d'échange sont trop élevés pour un processus dont la vitesse est limitée par l'autodiffusion dans la phase solide. En prenant, en effet, leurs moyennes on peut évaluer prossièrement à l'aide d'un procédé qui a été établi par Berthier ([3]), qu'elles correspondent à un coefficient d'autodiffusion $D_{20} = 2{,}5.10^{-13}$ cm²/sec. Cette valeur est au moins plusieurs puissances de dix plus élevée que les coefficients d'autodiffusion des métaux à 200° environ au-dessous du point de fusion (le point de fusion de Se étant 217° C) ; elle est 10^{10} fois plus élevée que la valeur extrapolée pour le soufre à la même température ([2, 3]).

La diminution de la vitesse d'échange avec l'âge a suggéré l'idée que le processus de cristallisation du sélénium n'avait été achevé malgré le traitement thermique à 110°. En effet, les diagrammes de Debye et Scherrer avaient déjà montré précédemment ([5]) que le sélénium préparé par cette méthode était moins bien cristallisé que celui obtenu par transformation allotropique associée à l'échange isotopique. M. Trillat, que nous remercions vivement, a bien voulu faire comparer les clichés obtenus dans son laboratoire par diffraction électronique des échantillons de sélénium noir utilisés dans nos expériences *avant* et *après* l'échange. Ces diagrammes ont nettement confirmé que le sélénium après l'échange présente une structure cristalline plus parfaite qu'avant l'échange. On peut en conclure que, malgré les indications bibliographiques, le traitement à 110° n'est pas suffisant pour obtenir le sélénium entièrement à l'état métallique. Cette forme est, par contre, obtenue :

a) par fusion d'une poudre de sélénium dans le vide, suivie d'un lent refroidissément (*) ;

b) par oxydation très lente d'une solution contenant du polyséléniure de sodium ([1, 5]).

Les pourcentages d'échange de Se préparé par l'une ou par l'autre de ces méthodes sont bien inférieurs à ceux que nous avons mesurés précédemment :

Préparation	Durée d'échange	% d'échange
a	5,10 h.	16,6
b	6,25 h.	3,5

Il est cependant très probable que même ces valeurs sont encore trop élevées pour un processus d'autodiffusion pure et qu'elles s'expliquent par des phénomènes d'altération de surface et de recristallisation qui accompagnent généralement les échanges entre les métaux et leurs ions en solution ([6]). Pour pouvoir appliquer la méthode à la détermination du coefficient d'autodiffusion, on devrait utiliser non pas des poudres, mais des tiges ou des lames de dimensions telles que les effets de surface soient négligeables par rapport à la diffusion dans le volume. Mais ceci ne pourrait être atteint aux températures compatibles avec l'emploi de solutions aqueuses que pour des durées extrêmement longues. La méthode perd alors son intérêt et il est plus indiqué de recourir à des procédés directs qui ont été déjà utilisés pour ces déterminations sur d'autres métaux.

Un de ces procédés consiste à déposer sur une tige du métal inactif une pastille très mince du même métal marqué par un isotope radioactif et après avoir maintenu l'échantillon pendant un certain temps à une température constante, en mesurer l'activité à diverses distances de la pastille. Le coefficient d'autodiffusion D est alors donné par la relation :

$$a = \frac{a_0}{2\sqrt{\pi Dt}} e^{-x^2/4Dt}$$

où a est l'activité spécifique à la distance x, a_0 celle, initiale, de la pastille déposée.

En portant en abscisses $\ln a$ et en ordonnées x^2/t, on obtient une droite dont la pente est égale

(*) Communication personnelle de M. Trillat.

à —1/4 D. La relation est valable pour une diffusion purement en volume ou purement intergranulaire. Si elle est mixte et aucun des deux mécanismes ne prédomine, *ln a* est une fonction linéaire de x et non de x^2 ([7]). Pour un métal polycristallin, la diffusion intergranulaire domine à basse température, avec l'augmentation de celle-ci croît l'importance de la diffusion en volume.

Nous avons appliqué cette méthode au sélénium préparé par fusion sous vide en préparant, d'une part, un cylindre inactif de trois mm de diamètre et dont l'une des faces planes a été soigneusement polie, et d'autre part une pastille très mince d'une forte activité en ^{79}Se. L'examen aux rayons X a montré (*) que le cylindre était constitué par de petits cristaux de diamètre inférieur à 10^{-2} mm et sans orientation privilégiée. La pastille a été portée à la fusion sur une face plate d'une tige de verre et transportée rapidement sur la face polie du cylindre inactif. Après polissage de la surface active dans une petite moule, nous avons obtenu une couche uniforme de 10^{-3} mm environ d'épaisseur qui adhérait parfaitement au support.

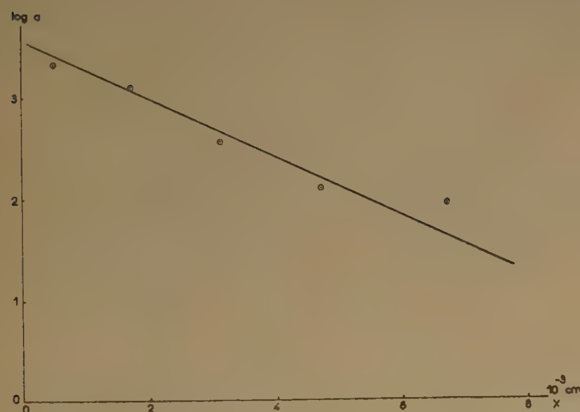


Fig. 1.

Les expériences de diffusion ont été réalisées à une température constante dans de petits tubes en pyrex de diamètre à peine plus grand que celui de la tige de Se et placés dans d'autres tubes scellés sous vide. Après un temps déterminé et refroidissement, on a séparé la pastille initialement active et, à l'aide de papier émeri très fin, on a enlevé la couche superficielle du cylindre afin d'émiliner des effets éventuels dus à une diffusion en surface. Par le même procédé, on a enlevé, normalement à l'axe du cylindre, des couches minces uniformes à distances croissantes de la surface plane qui était en contact avec la pastille. L'épaisseur de ces couches a été déterminée en mesurant la diminution du poids et de la longueur de la tige.

Les résultats ainsi obtenus à 195° C sont représentés par la droite de la figure 1 ; le log de l'activité est une fonction linéaire de la distance. A cette température, on est donc en présence d'une diffusion mixte, intergranulaire et en volume. Si on trace

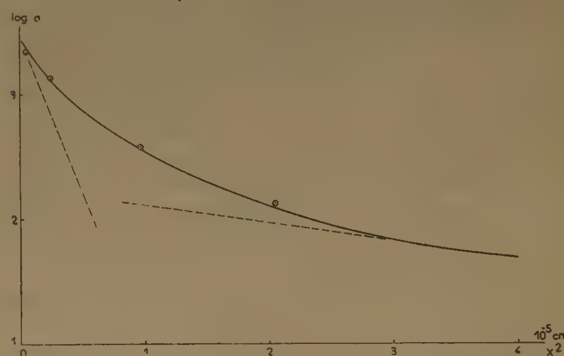


Fig. 2.

log a en fonction de x^2, on obtient la courbe de la figure 2. En supposant que la partie asymptotique, correspondant à une pénétration plus profonde, est donnée essentiellement par la diffusion intergranulaire, on peut par différence en déduire la vitesse de diffusion en volume. On trouve de cette façon :

$$D^{v}_{195°} = 1{,}6.10^{-11}\ \text{cm}^2\ \text{sec}^{-1}.$$

Des courbes analogues obtenues pour 175° ont donné :

$$D^{v}_{175°} = 8{,}5.10^{-12}\ \text{cm}^2\text{sec}^{-1}.$$

Ces valeurs conduisent à la relation :

$$D_v = 2{,}75.10^{-7}\ e^{-13.300/RT}\ \text{cm}^2\text{sec}^{-1}$$

A 105°, par contre, log a varie linéairement avec x^2, ce qui semble indiquer la prédominance d'une diffusion intergranulaire. Le coefficient d'autodiffusion donné par la droite est : $D^{i}_{105°} = 1{,}82.10^{-11}$ cm² sec $^{-1}$.

Etant donné le nombre insuffisant de nos mesures, nous donnons ces valeurs seulement à titre indicatif. De toute façon, elles sont probablement des moyennes,

(*) Cet examen a été effectué par Dr. PHILLIPS du Geology Department de l'Université de Durham que nous remercions bien.

puisqu'il est possible que le coefficient de diffusion dans la direction parallèle à l'orientation des chaînes -Se-Se-Se-... soit différent de celui de la diffusion dans la direction parallèle. Elles montrent néanmoins que les processus d'échange entre une poudre de sélénium et une solution ionique à la température ordinaire ne sont pas déterminés par la vitesse de diffusion.

L'un de nous (D.G.T.) remercie le Centre National de la Recherche Scientifique pour une bourse d'échange dont il a bénéficié.

BIBLIOGRAPHIE

(1) M. Haissinsky et A. Pappas. — *J. Chim. Phys.*, 1940, **47**, 506.
(2) M. Haissinsky et D. Peschanski. — *Ibid.*, 191.
(3) G. Berthier. — *Ibid.*, 1952, **49**, 527.
(4) R. Cuddeback et H. Drickamer. — *J. Chem. Phys.*, 1951, **19**, 790.
(5) A. Berg, A. Pappas et M. Haissinsky. — *J. Chim. Phys.*, 1950, **47**, 382.
(6) M. Haissinsky, M. Cottin et B. Varjabédian. — *Ibid.*, 1948, **45**, 212.
(7) J. Fisher. — *J. appl. Phys.*, 1951, **22**, 71 ; R. Hoffman et D. Turnbull. — *Ibid.*, 634.

RÉDUCTIONS ANODIQUES PAR ÉLECTROLYSE PAR ÉTINCELLE

I. — Observations qualitatives.

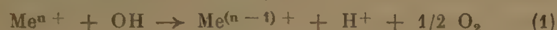
par M. HAISSINSKY et A. COCHE
Institut du Radium, Paris

Manuscrit reçu le 1-9-54

SOMMAIRE

Par électrolyse à étincelle, les solutions de $KMnO_4$, $Ce(SO_4)_2$, KNO_3 et *o*-phénanthroline ferrique sont réduites à l'anode, électrode à étincelle. La réduction des deux premiers composés pourrait s'expliquer par l'action de l'eau oxygénée, mais les deux autres oxydants ne réagissent pas avec celle-ci dans les conditions choisies. Il est probable que la réaction soit due aux radicaux libres OH.

L'examen des conditions dans lesquelles se produisent les réactions dues aux radiations ionisantes a conduit à admettre (1) que des réductions radiochimiques peuvent s'effectuer par l'intermédiaire des radicaux libres OH :



$$Me^{n+} + OH \rightarrow Me^{(n-1)+} + H^+ + 1/2\ O_2 \qquad (1)$$

ou :



$$Me^{n+} + OH + H_2O \rightarrow Me^{(n-1)+} + H_2O_2 \qquad (2)$$

La réaction (1) est analogue à celle qui est provoquée par H_2O_2, par exemple, sur les sels cériques, les permanganates, etc. De même que l'eau oxygénée, le radical OH pourrait agir comme réducteur seulement si le potentiel d'oxydo-réduction du couple $Me^{(n-1)+}/Me^{n+}$ est assez élevé.

D'autre part, on admet souvent en électrochimie que certaines oxydations anodiques sont dues à l'intervention de ces mêmes radicaux OH (2). Le fait qu'on observe très difficilement la formation anodique de H_2O_2 qui devrait résulter de la combinaison OH + OH est alors attribuée (3) à la destruction des radicaux ou de l'eau oxygénée, à peine produite, par les oxydes supérieurs formés sur la surface de l'anode. Cependant il a été montré récemment par Hickling et ses collaborateurs (4) que l'eau oxygénée se forme en grandes quantités à l'anode par électrolyse par étincelle. L'étude cinétique de cette réaction, de même que celle de l'oxydation anodique de Fe^{++} a conduit les auteurs à l'hypothèse que ces processus soient dus à la formation primaire des radicaux OH.

Le rapprochement de ces deux séries d'observations a rendu plausible l'idée que certaines réductions pourraient avoir lieu à l'anode, siège normal des oxydations, lors des électrolyses par étincelle. Cette éventualité ne faisait pas de doute pour les permanganates, bichromates, sels cériques, puisqu'ils sont réductibles par l'eau oxygénée, mais le problème s'est posé pour d'autres oxydants qui ne réagissent pas avec ce composé dans les conditions choisies mais sont réductibles par les radiations. Le choix de ces composés est cependant assez limité, puisque le potentiel d'oxydo-réduction du couple doit être d'une part assez élevé pour que la forme réduite ne soit pas oxydable par l'eau oxygénée et, d'autre part, suffisamment bas pour que la forme oxydée ne soit pas réductible par ce réactif. Parmi les divers composés que nous avons examinés, le nitrate de potassium et l'*o*-phénanthroline ferrique ont donné des résultats nettement positifs.

Nous avons utilisé dans ces essais à caractère préliminaire le dispositif expérimental de Hickling avec une seule modification importante pour le but que nous nous sommes proposé. Elle consistait à séparer par un siphon électrolytique l'anolyte contenant le composé à étudier du catholyte, constitué par une solution électrolytique quelconque (H_2SO_4, K_2SO_4, etc.) de sorte que les changements produits dans le premier liquide ne puissent aucunement être attribués aux processus cathodiques. L'anode, fil épais de Pt, se trouvait à 8 ou 10 mm au-dessus de l'anolyte contenu dans un récipient en verre à double paroi à travers laquelle circulait un courant continu d'eau en vue du refroidissement de la solution électrolysée ; la cathode, spirale de Pt, plongeait dans la solution indifférente. Les électrolyses ont été faites à l'air sous une pression de 4 à 8 cm de Hg avec des intensités de courant de 20 à 75 milliampères et des tensions de l'ordre de 600 à 800 volts aux bornes.

a) Nous avons d'abord vérifié que notre dispositif permettait d'obtenir effectivement à l'anode des quantités appréciables d'eau oxygénée par électrolyse pendant quelques minutes d'une solution de H_2SO_4 0,1 N. Nous avons, de même, observé

une réduction rapide à l'anode de solutions de $Ce(SO_4)_2$ et de $KMnO_4$ (0,5 à 1.10^{-3} M, H_2SO_4 0,8 N). Comme nous l'avons dit, ce dernier résultat a été prévu, mais il est intéressant de noter que si l'on admet que la réduction est due uniquement à l'eau oxygénée, la quantité de celle-ci qui serait nécessaire pour cette réaction serait produite avec un rendement nettement supérieur à celui de l'eau oxygénée formée dans les solutions d'acide sulfurique seul, toutes autres conditions étant égales. En effet, la quantité équivalente de H_2O_2 dans le cas de Ce^{4+} est, d'après nos mesures, comprise entre 5,5 et $7,2.10^{18}$ molécules par cm^3 et par coulomb (selon la durée de l'électrolyse), dans le cas de $KMnO_4$ 7.10^{18}, tandis que le rendement obtenu directement dans H_2SO_4O, 1 N est seulement $3,75.10^{18}$.

b) Une solution *neutre* de KNO_3 (10^{-3} ou 5.10^{-3} N) électrolysée pendant quelques minutes produit de petites quantités de nitrite. Celui-ci a été dosé après transformation en azoïque par le réactif de Griess modifié (acide sulfanilique et chlorhydrate d'α-naphtyléthylènediamine). La solution se colore par ce traitement en rose-violet dont l'intensité est déterminée à 540 mμ au spectrophotomètre Unicam.

Pour des électrolyses courtes, la concentration du nitrite augmente lentement avec la durée de l'opération. Par exemple, avec une solution contenant initialement 60.10^{16} molécules KNO_3/cm^3 et un courant de 20 mA nous avons observé la formation :

après 1 min., de $3,15.10^{16}$ molécules de nitrite/cm^3
après 5 min., de $4,1.10^{16}$ molécules de nitrite/cm^3
après 9 min., de $4,6.10^{16}$ molécules de nitrite/cm^3

Les quantités mesurées diminuent avec l'augmentation de l'intensité du courant :

5 minutes d'électrolyse	*9 minutes d'électrolyse*
avec 20 mA $4,1.10^{16}$ NO_2^-/cm^3	20 mA $4,6.10^{16}$ NO_2^-/cm^3
avec 30 mA $2,65.10^{16}$ NO_2^-/cm^3	45 mA $2,25.10^{16}$ NO_2^-/cm^3
avec 40 mA $1,7.10^{16}$ NO_2^-/cm^3	

La diminution est évidemment encore plus importante si l'on considère le rendement par coulomb. Si l'électrolyse est prolongée ou si après l'interruption du courant on laisse la solution au repos pendant un certain temps, la concentration du nitrite diminue et tend à s'annuler. C'est ainsi qu'une solution électrolysée avec 30 mA pendant 5 minutes contenait :

après 30 secondes	$2,65.10^{16}$ NO_2^-/cm^3
après 6 minutes	$1,40.10^{16}$ NO_2^-/cm^3
après 15 minutes	$0,5.10^{16}$ NO_2^-/cm^3
après 30 minutes	$0,06.10^{16}$ NO_2^-/cm^3

Par dosage polarographique, nous avons constaté que cette disparition du nitrite était due à sa réoxydation en nitrate, sans doute par l'eau oxygénée qui se formait au cours de l'électrolyse. En effet, bien que celle-ci ne réagisse pas avec NO_2^- en milieu neutre, les solutions électrolysées se sont acidifiées en passant de pH 5,4 à 2,5.

c) Une solution aqueuse d'*o-phénanthroline ferrique* à pH 4, se colore progressivement à l'anode, par électrolyse à étincelle, en rouge, par suite de la réduction en complexe ferreux. Nous avons par exemple constaté qu'une solution contenant initialement 75.10^{16} molécules du complexe ferrique/cm^3 donne après 6 minutes d'électrolyse avec 50 mA, $11,4.10^{16}$ molécules d'*o*-phénanthroline ferreuse/cm^3. Celle-ci a été dosée spectrophotométriquement (λ = 510 mμ). Mais ici encore la décomposition électrolytique est plus profonde qu'une simple réduction. En prolongeant l'électrolyse, la quantité du complexe ferreux diminue et la solution finit par se décolorer. C'est ainsi que dans une autre expérience avec la même intensité du courant et une solution deux fois plus diluée nous avons mesuré, après 2 minutes d'électrolyse, 4.10^{16} molécule/cm^3 ; après 7 minutes, 4,6.10 et après 15 minutes $1,7.10^{16}$. La réduction est accompagnée de formation d'eau oxygénée, dont le rendement par coulomb est cependant 80 fois environ plus petit que dans H_2SO_4 0,1 N.

La disparition du complexe ferreux n'est pas due à une réoxydation, mais à la destruction de la molécule organique elle-même, comme nous l'avons constaté en soumettant à l'étincelle anodique une solution $0,6.10^{-3}$ M d'*o*-phénanthroline libre. Cette solution, après une électrolyse pendant 15 minutes avec 50 mA, ne se colore plus en rouge par addition de $FeSO_4$.

Le sulfate ferrique libre n'est pas réduit à l'anode.

Malgré la complexité des phénomènes, ces expériences mettent nettement en évidence la réalité du processus de réduction lui-même. Sans constituer une preuve définitive de l'action réductrice des radicaux OH, elles indiquent la formation anodique d'un agent autre que H O , capable d'exercer une telle action sur les oxydants relativement forts.

BIBLIOGRAPHIE

(1) M. Haïssinsky et M. Lefort. — *C. R. Ac. Sc.*, 1950, **230**, 1156.
(2) Voir par exemple Glasstone et Hickling. — *Chem. Rev.*, 1939, **25**, 407.
(3) M. Haïssinsky. — *Disc. Far. Soc.*, 1947, **1**, 254.
(4) R. Davies et A. Hickling. — *J. Chem. Soc.*, 1952, 3595 ; A. Hickling et J. Linacre. — *Ibid.*, 1945, 711.

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DU MOUILLAGE

II. — TECHNIQUE TENSIOMÉTRIQUE

par Jean GUASTALLA

(Laboratoire de Chimie Physique de la Faculté des Sciences, Paris)

Manuscrit reçu le 26-7-54

SOMMAIRE

On expose la technique de mesure de la tension d'adhésion à l'aide d'un tensiomètre à fil de torsion à lecture directe. Le même appareil permet de mesurer la tension superficielle si l'on remplace la lame imparfaitement mouillable par une lame mouillable. Il est parfois nécessaire de mesurer simultanément la tension superficielle et la tension d'adhésion ; on utilise alors des dispositifs comportant deux balances de torsion jumelées.

Dans un mémoire antérieur (*), j'ai rappelé les conceptions qui nous ont conduits à utiliser une méthode tensiométrique pour étudier les caractéristiques du mouillage d'un solide par un liquide. Le problème pratique consiste à plonger dans le liquide une lame rectangulaire verticale faite du solide à étudier (ou couverte de ce solide, s'il s'agit de paraffine, de cire, de vernis, etc.), et à mesurer la force verticale exercée sur la lame en fonction de la profondeur de la base de la lame par rapport au niveau zéro du liquide.

On se propose ici de décrire l'appareillage utilisé pour mesurer les « tensions d'adhésion » ainsi que les tensions superficielles.

Le problème technique est simple s'il s'agit de déterminer séparément ces deux grandeurs. Il n'y a pas d'inconvénients à les mesurer l'une après l'autre dans le cas de liquides purs par exemple. On peut alors placer le cristallisoir ou la cuve contenant le liquide sur la plate-forme d'un élévateur à vis micrométrique, et à le faire monter ou descendre, la lame solide à étudier étant suspendue à une balance de torsion fixe. Lorsque l'on se propose de mesurer les tensions superficielles, on peut mettre en œuvre avec le même appareil la méthode dite de Wilhelmy, en remplaçant la lame solide à étudier par une lame que le liquide mouille parfaitement (lame de platine dépoli, comme celles dont Dognon et Abribat préconisent l'emploi, ou lame de mica frottée au papier de verre).

Mais l'étude de nombreux problèmes (mouillage par une solution, c'est-à-dire adsorption du corps dissous sur le solide ; adsorption par prélèvement sur le solide d'une couche superficielle d'étalement, etc.) nécessite la mesure *simultanée* de la tension superficielle et de la tension d'adhésion. Aussi ai-je été amené à monter des appareils comportant *deux* balances de torsion jumelées, pouvant être manœuvrées indépendamment l'une de l'autre, la cuve contenant le liquide restant fixe.

On trouvera ici une description sommaire du tensiomètre de mouillage à un fil de torsion et des indications sur son emploi et sur les corrections à apporter aux résultats bruts qu'il fournit ; puis quelques renseignements sur la construction des tensiomètres à deux fils de torsion.

A. Tensiomètre à un fil.

L'appareil est une balance de torsion à fil horizontal (corde de mandoline) tendu dans un bâti rectangulaire entre une vis de serrage fixe et une vis solidaire d'une tige dont on peut commander les translations (tension du fil) et les rotations (réglage du zéro de la balance ; l'appareil sera utilisé en lecture directe). Un équipage de torsion, à peu près astatique, calé vers le milieu du fil, porte un

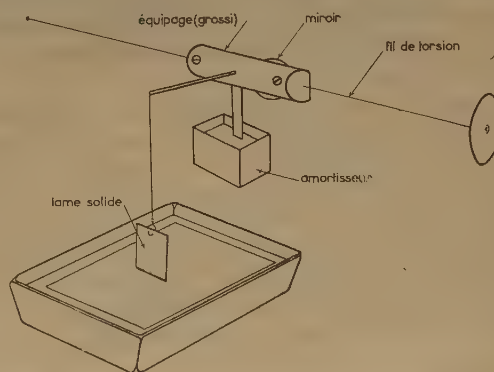


Fig. 1.

miroir de galvanomètre, une lamelle d'amortisseur à huile, et une tige, sensiblement horizontale au cours des mesures, à l'extrémité de laquelle on suspend, par un fil de soie très fin, la lame solide à étudier (fig. 1). Un projecteur envoie sur le miroir de galvanomètre un faisceau lumineux qui revient former un spot sur une échelle verticale (après des

(*) J. Guastalla, *J. Ch. Phys.*, 1952, **49**, p. 250.

réflexions multiples sur des miroirs verticaux, destinés à réduire l'encombrement du montage) (fig. 2). Le bras de levier mécanique est très court (2 à 3 cm), le « bras de levier optique » est très long : le rayon lumineux parcourt 2 à 3 m du miroir de galvanomètre à l'échelle, ce qui équivaut à un bras de levier mécanique de 4 à 6 m. Ainsi, la sensibilité de l'appareil est suffisante, bien que le fil de torsion soit assez épais et la tige assez courte ; à de petits déplacements du point d'application des forces à mesurer (extrémité de la tige) correspondent des déplacements notables du spot sur l'échelle (environ 20 cm pour 1 mm).

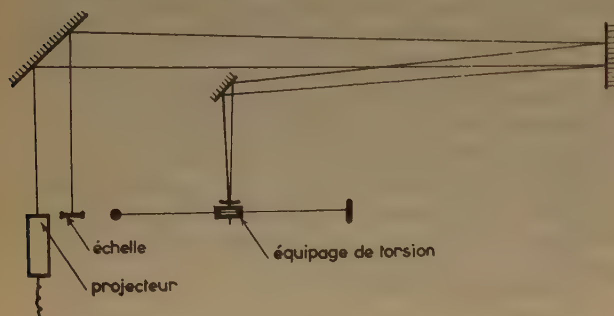


Fig. 2.

Le liquide est placé, de préférence, dans un petit ravier rectangulaire en verre : on délimite la surface liquide, chaque fois qu'on le peut, par un cadre flottant de mica paraffiné, qui facilite l'élimination des impuretés superficielles (par le jet d'air et le vide) (*). La plate-forme de l'élévateur est guidée dans ses translations verticales, qui sont commandées par un filetage, un renvoi d'angle hélicoïdal et une manivelle.

Les lames à enduire de paraffine, de cire, de vernis, etc. sont découpées dans du clinquant de laiton de 1/10 de mm d'épaisseur ; il est commode d'utiliser des lames larges de 2 cm, hautes de 3 à 4 cm (si la lame est hydrophobe, c'est son *poids* qui la fait pénétrer dans l'eau ; une lame insuffisamment haute se couche au lieu d'y entrer verticalement). Rappelons que le recuit à l'étuve des lames paraffinées diminue leur hystérésis de mouillage.

B. Corrections à apporter dans la mesure des tensions d'adhésion.

a) *Poussée d'Archimède.*

Supposons que l'on utilise une lame paraffinée. Au moment où la base de la lame touche la surface de l'eau, la poussée d'ARCHIMÈDE est nulle ; elle est positive lorsque la lame s'enfonce, et proportionnelle à la profondeur de la base de la lame par rapport au niveau zéro (la lame étant supposée rectangulaire et d'épaisseur homogène), et ceci, *que le ménisque soit percé ou non*. Ainsi, à chaque instant de la plongée, la poussée d'ARCHIMÈDE est représentée par l'ordonnée d'une droite, légèrement inclinée sur l'horizontale, coupant l'axe des abscisses au point de premier contact (fig. 3, A).

Portons, en fonction de la profondeur de la lame, la force verticale totale à laquelle elle est soumise au cours de la plongée. Cette force est la somme d'une force d'origine « superficielle » et de la poussée d'ARCHIMÈDE. Là où l'on attend un palier horizontal des forces d'origine superficielle, on trouvera un « palier » légèrement incliné, parallèle à la droite qui représente la poussée d'ARCHIMÈDE (fig. 3).

La correction de poussée d'ARCHIMÈDE est facile à apporter : si l'on se propose seulement de connaître la valeur constante de la force permettant le calcul de la tension d'adhésion, d'entrée ou de sortie, il suffit d'extrapoler les « paliers » inclinés jusqu'à l'axe des ordonnées passant par le point de l'axe des abscisses correspondant au premier contact (fig. 3).

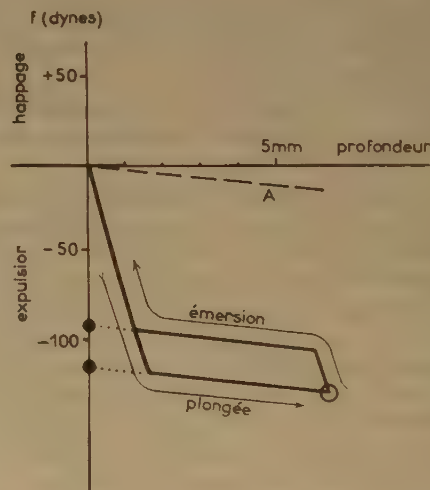


Fig. 3.

b) *Profondeur vraie de la lame.*

Dans ce que l'on vient de dire, on a supposé que la force verticale avait été portée en fonction de la profondeur de la base de la lame par rapport au niveau zéro du liquide. Mais l'appareil ne nous fournit pas directement cette profondeur ; il nous

(*) Même s'il s'agit d'une solution tensioactive qui reconstitue aussitôt un film d'adsorption, et paraît rendre le nettoyage superficiel illusoire, il est indispensable d'éliminer les impuretés superficielles étrangères.

fournit les déplacements de la plate-forme de l'élévateur, c'est-à-dire ceux du niveau du liquide, par rapport au corps de la balance de torsion et non par rapport à l'extrémité de la tige. Pour avoir les profondeurs vraies, il faut apporter aux déplacements de la plate-forme une correction égale aux déplacements de l'extrémité de la tige. Or, les déplacements du spot sont proportionnels à ceux de l'extrémité de la tige ; il convient donc de faire en chaque point une *correction d'abscisse proportionnelle à l'ordonnée.*

On peut calculer cette correction à partir du rapport des « bras de levier » ; on peut aussi la déterminer directement par l'expérience de la façon suivante. On accroche à la balance de torsion, par un fil inextensible, un objet pesant que l'on fait porter sur la plate-forme de l'élévateur, puis on tend ce fil en tournant la tête de torsion d'un angle suffisant. Les déplacements de la plate-forme sont alors transmis intégralement à l extrémité de la tige de l'équipage de torsion, lorsque cette tige s'écarte peu de l'horizontale. Dans ces conditions, faisons faire à la plate-forme de petits déplacements, et notons les déplacements du spot correspondants : nous obtenons un alignement de points qui, *porté à la même échelle* que les résultats expérimentaux des mesures de tension d'adhésion, donne la pente de la droite de correction cherchée.

Pour rapporter les mesures de force aux profondeurs vraies de la base de la lame par rapport au niveau zéro du liquide, on fera passer une droite de même pente par le point de l'axe des abscisses correspondant au premier contact, et l'on utilisera cette droite inclinée comme axe des ordonnées (voir fig. 4).

c) *Tracé et utilisation d'un cycle de mouillage.*

La balance est supposée étalonnée au préalable, à l'aide de cavaliers de masse connue.

On élève le niveau du liquide très doucement jusqu'au premier contact avec la base de la lame. Puis on effectue la plongée par points, en élevant le liquide chaque fois de 1/2 mm par exemple.

Si le mouillage est négatif, on décrit d'abord une portion de courbe de traction renversée (déformation du ménisque), puis le palier d'entrée. Ayant obtenu huit ou dix points du palier d'entrée, on fait émerger la lame en abaissant la cuve, toujours de 1/2 mm en 1/2 mm ; on rejoint puis on décrit le palier de sortie, puis on suit à nouveau une partie de la courbe de traction.

(*) Alors même que la tension d'adhésion (travail de démouillage) est négative. Voir mémoire précédent.

Notons que l'on constate, au premier contact, un petit happage lié au fait que l'énergie d'adhésion eau-paraffine est positive (*) et que la base de la lame n'est pas rigoureusement horizontale. C'est aussi parce que l'adhésion eau-paraffine est positive que la lame ne « décolle » pas immédiatement du liquide à la fin de l'émersion.

Si la tension d'entrée est positive (cas de la lame paraffinée dans une solution de produit mouillant), on ne décrit pas de courbe de traction : on constate un grand « happage » dès le premier contact, suivi aussitôt du palier d'entrée.

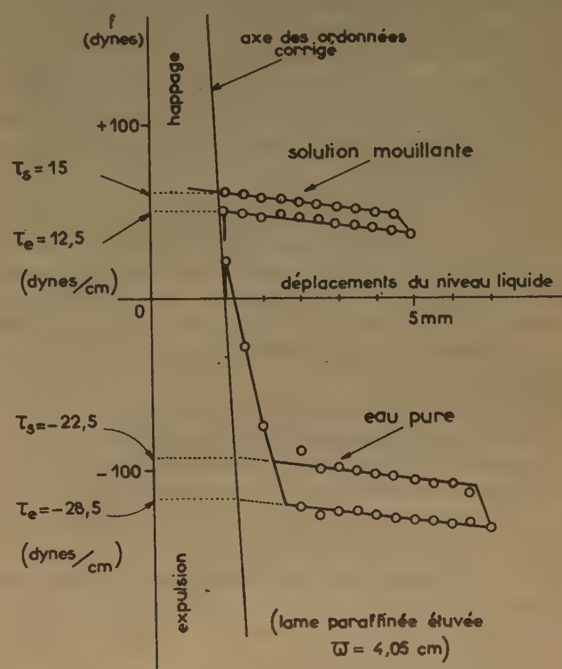


Fig. 4.

La figure 4 représente des données directes d'expérience ; on a porté en abscisses les déplacements de la cuve qui contient le liquide à une échelle dix fois plus grande que celle des ordonnées (déplacements du spot).

La détermination des forces qui serviront à calculer les tensions d'adhésion se fait en extrapolant les paliers *inclinés* jusqu'à l'axe des ordonnées corrigé, *incliné* lui aussi.

(Toutefois, si le rapport des bras de levier est assez grand, et si la poussée d'ARCHIMÈDE est faible — lame très mince — la correction d'inclinaison d'axe des ordonnées peut être négligée, au moins lors d'une étude approximative).

On obtient les tensions d'adhésion en divisant les valeurs extrapolées des forces par le périmètre de la lame.

C. Mesure des tensions superficielles.

On rencontre, dans la mise en œuvre de la méthode de la lame mouillable, deux petites difficultés.

1. *Poussée d'Archimède.*

Si mince que soit la lame mouillable, il faut tenir compte de la poussée d'Archimède lorsque l'on veut mesurer avec précision la tension superficielle, ou se placer dans les conditions où la poussée d'Archimède est nulle. Ces conditions sont réalisées automatiquement dans le tensiomètre de Dognon et Abribat, où les mesures se font lorsque la base de la lame est alignée avec le niveau zéro de la surface liquide.

a) Si l'on utilise, comme nous le faisons, une balance de torsion faite pour la lecture directe, on peut omettre de tenir compte de la poussée d'Archimède si l'on peut se contenter de mesures assez grossières. L'appareil est conçu de façon que, lors du « happage » de la lame, le point d'application de la force se déplace très peu. Dans les conditions habituelles de nos mesures, une tension superficielle de 75 dynes/cm agissant sur une lame de 4 cm de périmètre (épaisseur 1/10 de mm) applique à cette lame une force de 300 mg environ, qui, avec les fils de torsion généralement utilisés, déplace le point d'application des forces de 0,8 mm environ. La poussée d'Archimède correspondant à cette profondeur d'immersion est de 1,6 mg et représente 0,5 % de la force totale à mesurer (soit 0,4 dyne/cm environ pour l'eau pure).

b) La façon la plus simple d'éliminer la poussée d'Archimède consiste à abaisser la plate-forme, après le contact de la lame avec le liquide, de façon à amener, *à vue*, la base de la lame à l'alignement du niveau zéro.

c) La technique suivante, plus rigoureuse, est valable essentiellement dans le cas de *liquides purs*. La lame étant hors du liquide, on amène en agissant sur la tête de torsion le spot au zéro (milieu de l'échelle). On élève très doucement la plate-forme jusqu'au contact de la base de la lame et du liquide ; la lame (déjà humide, de préférence) est happée et le spot monte. En agissant sur la tête de torsion, on ramène le spot au zéro ; la base de la lame est alors alignée avec le niveau zéro du liquide. On abaisse alors la plate-forme jusqu'à ce que la lame se détache du liquide ; la nouvelle position du spot permet le calcul de la tension superficielle.

d) Mais la méthode la plus générale, qui permet de suivre une tension superficielle variable en fonction du temps, consiste à *incorporer la poussée d'Archimède à l'étalonnage* (*). On étalonne la balance de torsion, à l'aide de cavaliers, non plus à vide, mais *munie de sa lame mouillable* partiellement immergée dans un liquide de *tension superficielle stable* ayant sensiblement même densité que le liquide à étudier (par exemple l'eau très pure si l'on se propose d'étudier des solutions aqueuses très diluées). Il faut se maintenir pendant l'étalonnage dans les conditions où le raccordement est tangentiel (il est bon d'accrocher plusieurs cavaliers, d'immerger la lame, d'abaisser le liquide jusqu'à dépasser le raccordement tangentiel, puis d'enlever les cavaliers l'un après l'autre).

Il n'y a plus alors qu'à effectuer la mesure de tension désirée en commençant par élever le liquide très doucement de façon à ne pas dépasser le premier contact. Les déplacements du spot, observés en lecture directe et affectés du coefficient d'étalonnage déterminé comme on l'a dit, permettent le calcul rigoureux de la tension superficielle. Cela reste évidemment valable, à chaque instant, si la tension superficielle évolue dans le temps (**).

2. *Humidité de la lame.*

On commettrait une erreur non négligeable (de l'ordre de 1 dyne/cm sur la tension superficielle) en comparant les forces mesurées lorsque la lame est *entièrement sèche*, hors du liquide, et lorsqu'elle est plongée dans le liquide. En effet, le ménisque s'appuie sur une gaine de mouillage qui enveloppe les aspérités du dépolissage. Tout se passe comme si le liquide se raccordait tangentiellement à une lame faite d'un solide fictif comprenant le solide réel et la gaine de liquide immobilisé.

Il est donc indispensable de « peser » hors du liquide, non pas la lame sèche, mais la lame couverte de sa gaine de mouillage, sans toutefois qu'elle entraîne avec elle des gouttelettes liquides macroscopiques. On y parvient en retirant soigneusement du liquide la lame par un de ses angles.

(*) M. Abribat et A. Dognon, *J. Phys. Rad.*, 1939, **10**, p. 22 S.

(*) Cf. D. Dervichian, *J. Phys. Rad.*, 1935, **6**, p. 221. Dans l'appareil à lame plongeante utilisé autrefois par cet auteur pour l'enregistrement des isothermes des couches superficielles, l'étalonnage englobait la poussée d'Archimède.

(**) Si la tension superficielle d'une solution varie dans le temps, et que l'on se propose de déterminer la valeur finale d'équilibre, la *seule* façon correcte d'opérer est de tracer la courbe qui représente la tension superficielle en fonction du temps.

Un moyen commode d'obtenir automatiquement un essorage correct consiste à utiliser des lames solides (platine ou mica dépoli) plus larges que hautes, percées d'un petit trou vers le milieu du bord supérieur, et accrochées par ce trou à un fil métallique de façon à pouvoir pivoter ; grâce aux inévitables défauts de symétrie, la lame lorsqu'on la retire du liquide se détache par l'une des extrémités de sa base, bascule et garde un angle immergé (fig. 5). Si l'on poursuit l'émersion très lentement, la lame sort dans les conditions d'essorage cherchées.

Précision des mesures tensiométriques.

Lorsque l'on utilise les dispositifs que nous décrivons, montés avec des fils de torsion assez gros (« la » de mandoline), la précision est essentiellement limitée par la sensibilité de l'appareil et ne dépasse pas 0,2 dyne/cm dans les mesures de tension superficielle. Cette précision est suffisante s'il s'agit de comparer la tension superficielle et la tension



Fig. 5.

d'adhésion, cette dernière étant difficilement mesurable à mieux de 0,5 dyne/cm près. Avec des dispositifs plus sensibles, comme l'appareil de Dognon-Abribat, ou un montage à fil de torsion très fin, on peut faire des mesures absolues de tension superficielle par la méthode de la lame avec une précision supérieure à celle de 1/10 de dyne/cm ; on peut encore gagner en précision si l'on fait des mesures comparatives, rapportées à la tension superficielle de l'eau pure par exemple, supposée parfaitement connue (*). La température doit être stabilisée au 1/10 de degré dès que l'on cherche une certitude sur le 1/10 de dyne/cm.

Remarques sur la validité de la méthode de Wilhelmy.

1. Une critique adressée parfois à la méthode de Wilhelmy repose sur le fait que le liquide « monte moins haut » sur la lame à ses extrémités qu'en son milieu (fig. 6). On a pu craindre un mauvais mouillage des tranches. Je crois qu'en général ces craintes ne sont pas fondées (l'effet, sur des lames de mica, dont les tranches sont certainement mouillables par l'eau, est le même que sur des lames de platine dépoli). Le calcul de la *hauteur* du raccordement tangentiel (voir mémoire précédent) suppose une lame mouillable de dimensions horizontales illimitées. Mais sur la tranche même (assimilable à une surface de grande courbure), le raccordement se fait plus bas que sur la partie plane, ce qui entraîne une déformation du ménisque au voisinage de la tranche (de la même façon, le ménisque monte très peu sur un fil mouillable très fin). Toutefois, la mesure de la tension superficielle *n'est pas affectée* par ces déformations (*) ; ce qui compte, c'est l'aire qui se dégage du ménisque, lors d'une ascension élémentaire, lorsque ce ménisque a atteint une forme invariable, et qu'il se raccorde tangentiellement à la lame en tous points. Dans ces conditions, le travail correspondant à une ascension élémentaire dh est : $d\mathcal{T} = \gamma\, dS$, si dS est l'aire dégagée du ménisque ; cette aire est égale à $\varpi\, \gamma\, dh$ (ϖ périmètre de la lame), quelle que soit la forme de la ligne de raccordement (fig. 6), d'où :

$$f\, dh = d\mathcal{T} = \tilde{\omega}\, \gamma\, dh$$

et :

$$\gamma = f/\tilde{\omega}$$

II. Dans certains cas assez rares, la méthode de la lame est en défaut, parce que l'on ne trouve pas de solide parfaitement mouillable par le liquide à étudier (c'est ce qui arrive avec certains agents cationiques, qui en solution aqueuse, dans un domaine limité de concentrations, démouillent le verre, le platine dépoli, le mica dépoli, etc...).

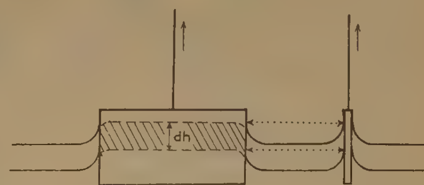


Fig. 6.

Dans des cas de ce genre, on peut, en se servant du même appareillage, déterminer la tension superficielle à partir de la pente de la tangente à l'origine de la courbe de traction, comme l'a indiqué R. Mata-

(*) D'après Harkins (*The Physical Chemistry of Surface Films*, Reinhold, New-York, 1952, p. 79), la tension superficielle de l'eau pure est donnée, en fonction de la température t (en degrés C) par la formule : $\gamma = 75{,}796 - 0{,}145\, t - 0{,}00024\, t^2$.

(*) En fait, on peut mesurer la tension superficielle avec un fil mouillable de 1/10 de mm de diamètre, bien que le ménisque soit minuscule ; j'ai ainsi obtenu, pour l'eau vers 20° C, $\gamma = 75$ dynes/cm $+ 5$ %.

LON (*) (car s'il y a démouillage, il est néanmoins possible, dans un sens ou dans l'autre, de tracer un élément de la courbe de traction).

Voici quelques indications sur cette méthode, moins précise que la méthode de la lame mouillable, mais qui peut rendre service dans les « cas désespérés ».

Méthode de la pente de la courbe de traction.

D'après R. MATALON, à densité constante du liquide, la pente de la tangente à l'origine de la courbe de traction est proportionnelle à la racine carrée de la tension superficielle (le calcul donne : $\frac{df}{dh}$ $(h \to 0) = 2\sqrt{\gamma\rho g}$ par unité de *longueur* d'étrier, ou $\sqrt{\gamma\rho g}$ par unité de *périmètre* d'étrier ou de lame). Toutefois, il ne s'agit pas ici de lame sortant d'un ménisque à raccordement tangentiel, et la formule de MATALON n'est valable en toute

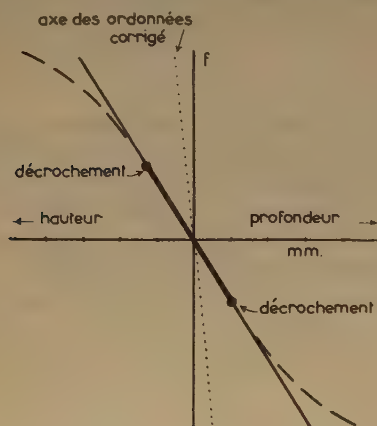


Fig. 7.

rigueur que si l'on peut négliger les perturbations aux extrémités, c'est-à-dire dans le cas d'une lame — ou d'un étrier — de dimensions horizontales extrêmement grandes. Mais on peut, pratiquement, pour une lame donnée de dimensions usuelles, étalonner en tensions superficielles les pentes des tangentes à l'origine, par exemple à l'aide d'une série de solutions aqueuses diluées pour lesquelles la mesure directe est possible, puis utiliser cet étalonnage dans les cas où la lame se démouille.

(*) R. MATALON, *Thèse de Doctorat*, Lyon, 1948.

Nous avons eu de bons résultats (*) en étalonnant, au lieu d'une lame, un *étrier paraffiné* de forme simplifiée (les prolongements vers le bas des fils verticaux sont inutiles). Il est alors presque toujours possible de tracer, de part et d'autre du zéro des forces, sans rompre le ménisque, *deux* petits éléments de la courbe de traction, en *enfonçant* légèrement et en *soulevant* légèrement le fil horizontal par rapport au niveau zéro. La tangente à l'origine (c'est-à-dire au point d'inflexion, où la courbe est pratiquement rectiligne sur une certaine longueur) se place avec plus de certitude (fig. 7). La détermination de la pente de cette tangente suppose connue en chaque point la *hauteur vraie* de l'étrier par rapport au niveau zéro ; on n'omettra pas de rapporter les lectures à l'axe des ordonnées incliné, établi comme il est dit ci-dessus, mais avec un soin tout particulier.

D. Tensiomètre à deux fils.

Voici maintenant quelques renseignements sur la construction des appareils à deux balances jumelées, permettant la mesure simultanée de la tension superficielle et de la tension d'adhésion (**).

Les balances sont susceptibles de se déplacer indépendamment l'une de l'autre, par translations verticales, dans deux plans parallèles très voisins ; la cuve contenant le liquide est fixe. Si les miroirs des équipages de torsion sont des miroirs sphériques, il est impossible de maintenir les échelles fixes, car les spots s'y déplaceraient au cours des translations, lors même que les forces appliquées aux balances resteraient constantes.

Dans le premier appareil à deux fils que nous avons utilisé, les échelles sont solidaires des balances, ainsi que les fils horizontaux qui servent d'index de spot. Les faisceaux lumineux issus de deux projecteurs fixes sont suffisamment larges (4 cm) pour que chaque index puisse effectuer avec la balance correspondante les translations nécessaires aux mesures sans sortir du faisceau. Les miroirs destinés à réfléchir les faisceaux pour diminuer l'encombrement du montage étant verticaux, la position de l'image de chacun des index ne varie pas au cours des translations, *relativement à l'échelle correspondante*, si la force appliquée à la balance reste constante. Les translations des balances sont commandées par des écrous moletés placés à la partie supérieure de l'appareil, ou par des manivelles latérales (***).

(*) Cf. C. PAPARODITIS et J. GUASTALLA, *C. R. Ac. Sc.*, 1953, **237**, p. 977.

(**) Brevet C.N.R.S., nº 1.038.945.

(***) Ce montage a été utilisé par Mme L. P. GUASTALLA, par H. L. ROSANO, par MM. LE PEINTRE et BAUDIER.

Un appareil plus récent, de conception un peu différente, est d'un maniement plus commode (fig. 8 et 9).

Les deux balances de torsion sont montées sur des bâtis rectangulaires ; sur chacun de ces bâtis, une vis tangente à large bouton moleté permet de manœuvrer doucement la tête de torsion et d'amener le spot au zéro avec précision. Les translations verticales des deux balances, dans deux plans parallèles voisins, sont commandés par des filetages à axe vertical, des pignons d'angle hélicoïdaux et des manivelles placées à la base de l'appareil. Un tour de manivelle correspond à une translation verticale de 1 mm de la balance : on peut repérer le quart de tour. Il n'y a, pour les deux balances, *qu'un projecteur et un index, tous deux fixes* ; les deux spots sont reçus sur une large échelle, *fixe* elle aussi. Cette fixité est rendue possible par un artifice optique. Les miroirs des équipages sont ici des *miroirs plans* ; les rayons lumineux, issus d'un point de l'index, parcourent deux mètres, traversent, pour chaque balance, une lentille convergente rectangulaire de 0,5 dioptrie, *fixe*, placée devant le miroir mobile correspondant, et arrivent sur ce miroir en formant un faisceau parallèle ; ce faisceau, réfléchi par le miroir mobile et toujours parallèle, revient à travers la même lentille former un spot sur l'échelle, située dans le plan vertical de l'index. Ainsi, la position du spot ne dépend que de l'*angle* du miroir de l'équipage de torsion, et reste indépendante de ses translations verticales, au moins dans un domaine suffisant pour effectuer les mesures. De nombreuses réflexions sur des miroirs verticaux (au total neuf réflexions entre index et spot) permettent de réduire l'encombrement de l'appareil, malgré la longueur du chemin optique.

Bine entendu, les techniques de mesure de la tension superficielle et de la tension d'adhésion sont les mêmes que si le liquide était mobile et la balance fixe.

* * *

Je veux ici remercier Mme L. P. GUASTALLA et M. H. L. ROSANO, qui ont contribué aux progrès réalisés sur ces montages, et M. B. BAUDIER, qui a construit les appareils décrits.

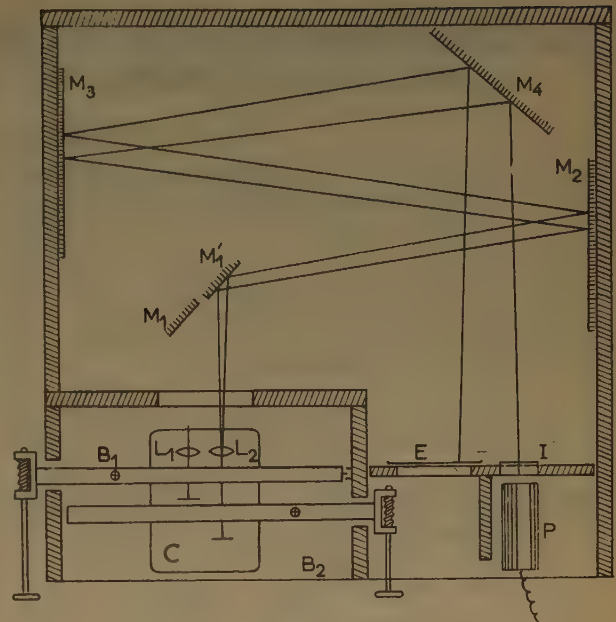


Fig. 8.

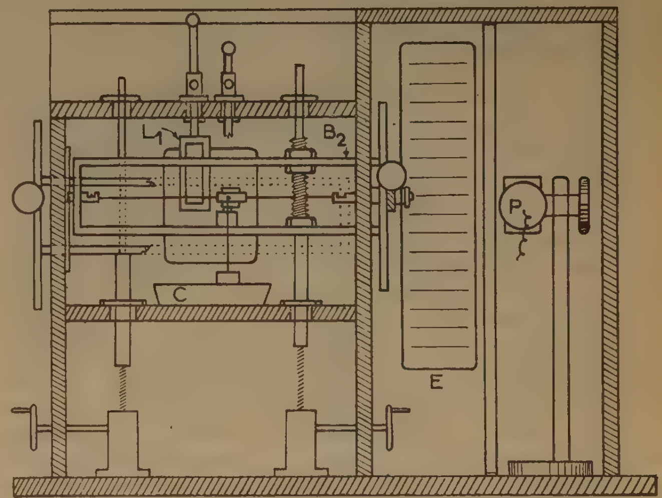


Fig. 9.

P, projecteur ; I, index ; M_1 d M_4, miroirs verticaux ; L_1, L_2, lentilles ; B_1 B_2, corps des balances de torsion ; C cuve ; E échelle.

DÉTERMINATIONS PRÉCISES DES POTENTIELS DE RÉFÉRENCE DONNÉES PAR LES ELECTRODES AU CALOMEL ENTRE 5 ET 70° C.

par H. CHATEAU

Communication n° 1679-V des Laboratoires de Recherches
de la Société Kodak-Pathé

Manuscrit reçu le 1-9-54

SOMMAIRE

Les potentiels de cinq électrodes de référence au calomel ont été déterminés avec précision entre 5 et 70°C dans le système molal.

La méthode utilisée repose sur la connaissance, en fonction de la température, du potentiel normal de l'électrode au calomel et du coefficient d'activité de la solution de chlorure de potassium de l'électrode considérée.

Il suffit d'appliquer la relation :

$$E = E_0^{Cl_2Hg_2} - \frac{RT}{F} \text{ Log } [Cl^-]$$

Cette technique a l'avantage d'éliminer tout calcul de potentiel de jonction liquide.

Introduction.

L'élément au calomel utilisé comme étalon secondaire est bien connu. Ses principaux avantages sont les facilités de réalisation et la commodité d'emploi. En raison de son usage généralisé, cet élément doit être étalonné avec précision par rapport à l'électrode à hydrogène, prise comme étalon absolu. On trouve dans la littérature de très nombreux travaux sur ce sujet. Cependant on peut être surpris devant la divergence des résultats. Des écarts de plusieurs millivolts ne sont pas rares. Or si l'on se représente qu'une erreur de 1 millivolt dans un calcul de potentiel est susceptible d'entraîner une variation de 4 % sur une détermination de chaleur de réaction, par exemple, on voit qu'il est nécessaire de reconsidérer les travaux de divers auteurs et d'essayer d'en expliquer les écarts. Nous avons entrepris ces recherches et recalculé les potentiels de ces électrodes en étudiant, en outre, l'influence de la température.

Les Électrodes au calomel.

Une électrode au calomel est constituée par la chaîne :



$$Hg \mid Hg_2Cl_2 \mid ClK\ (m) \vdots$$

Le potentiel de cet élément variant suivant la concentration m, on a choisi pour m des valeurs simples dans la constitution des éléments de référence. Malheureusement, deux systèmes de concentrations ont été adoptés, le système de molalités (rapportées à 1.000 g d'eau) et le système des concentrations moléculaires ou normalités (rapportées à 1.000 cm³ de solution). L'emploi de ces deux notations a pour résultat de multiplier le nombre des éléments de référence et, par suite, d'accroître les étalonnages qui sont toujours longs et délicats.

En outre, on a souvent tendance à parler de « normalité » que l'on s'exprime en molalité ou en molécularité. Il en résulte une confusion dans l'esprit de certains chercheurs qui peuvent utiliser des données fausses. Cependant, le terme « normalité » s'applique plus spécialement aux concentrations moléculaires.

En pratique, on fait surtout usage des électrodes suivantes :

TABLEAU I

Type d'électrode	Constitution
Electrode dite « normale »	$Hg/Cl_2Hg_2/ClK$ 1 N
Electrode dite « décinormale »	$Hg/Cl_2Hg_2/ClK$ 0,1 N
Electrode dite « molale »	$Hg/Cl_2Hg_2/ClK$ 1 m
Electrode dite « décimolale »	$Hg/Cl_2Hg_2/ClK$ 0,1 m
Electrode dite « saturée »	$Hg/Cl_2Hg_2/ClK$ saturé

Méthodes de mesure des potentiels des électrodes au calomel.

Ces déterminations peuvent s'effectuer suivant trois procédés :

1. Une méthode directe qui consiste à comparer l'élément considéré avec un élément à hydrogène.

2. Une méthode indirecte dans laquelle on compare l'élément choisi à d'autres électrodes, elles-mêmes étalonnées suivant la première méthode.

3. Enfin un calcul théorique que l'on peut effectuer à partir de données expérimentales ne faisant pas intervenir nécessairement l'élément considéré.

Cette méthode consiste à calculer le potentiel cherché E par l'égalité suivante :

$$E = E_0^{Cl_2Hg_2} - \frac{RT}{F} \text{ Log } [Cl^-] \qquad (1)$$

dans laquelle $E_0^{Cl_2Hg_2}$ représente le potentiel normal de l'électrode au calomel et $[Cl^-]$ l'activité des ions chlorure dans la solution de chlorure de potassium correspondante à l'électrode choisie.

Bien que théoriquement simples, les deux premiers procédés ne donnent pas des résultats toujours identiques. Les écarts proviennent surtout de l'évaluation des potentiels de jonction liquide qui ne peuvent être éliminés.

La troisième méthode, que nous avons adoptée, est susceptible d'une grande précision, car elle ne fait pas intervenir de potentiel de jonction liquide. Cependant elle fut peu utilisée en raison peut-être des incertitudes sur le potentiel normal de l'électrode au calomel et aussi de l'insuffisance de précision sur les coefficients d'activité.

L'application de l'équation (1) doit être faite avec circonspection. Il faut prendre garde que les unités choisies soient homogènes, $E_0^{Cl_2Hg_2}$ et $[Cl^-]$ devant être calculés dans le même système de concentration. Il en résulte aussi que E sera généralement différent suivant que l'on adopte un système ou l'autre.

Remarque : Tous nos résultats seront exprimés dans le système molal, les potentiels étant en outre donnés en volts internationaux (définition de 1941).

Détermination du potentiel normal de l'électrode au calomel en fonction de la température.

La f.é.m. de la chaîne sans jonction liquide :



peut être représentée par l'équation :

$$E_t = E_{o,\,t}^{ClAg} - \frac{RT}{F} \text{ Log } [Cl^-] - E_{o,\,t}^{Cl_2Hg_2} + \frac{RT}{F} \text{ Log } [Cl^-]$$

$$= E_{o,\,t}^{ClAg} - E_{o,\,t}^{Cl_2Hg_2} \qquad (2)$$

$E_{o,\,t}^{ClAg}$ représentant le potentiel normal de l'électrode au chlorure d'argent à la température *t*.

On voit que E_t est indépendant de la concentration du chlorure de potassium, ce qui élimine une cause d'erreur.

Le potentiel normal de l'électrode au ClAg étant connu avec précision entre 0 et 60° ([1]) il suffit de mesurer E_t à diverses températures. On en déduit immédiatement le potentiel normal de l'électrode au calomel en fonction de la température.

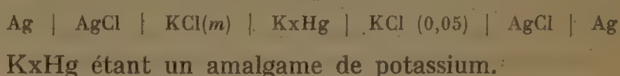
Les résultats de ces mesures, que nous avons déjà publiées ([2]) sont donnés en volts internationaux par l'équation empirique suivante :

$$E_{o,\,t}^{Cl_2Hg_2} = 0{,}26797 - 3{,}055.10^{-4}(t-25) - 3{,}28.10^{-6}(t-25)^2 + 3{,}0.10^{-9}\,(t-25)^3 \qquad (3)$$

Coefficients d'activité du chlorure de potassium en fonction de la concentration et de la température.

Les déterminations les plus précises et les plus récentes ont été faites par HARNED et COOK ([3]) pour des concentrations comprises entre 0,005 et 4 molal et pour des températures variant entre 0 et 60°C.

Ces auteurs ont utilisé pour leurs mesures les variations de f.é.m. de la pile :



KxHg étant un amalgame de potassium.

On remarquera que cette chaîne ne contient pas de jonction liquide.

Des mesures du coefficient d'activité γ à 100° ont été effectuées à diverses concentrations jusqu'à la saturation, par SAXTON et SMITH ([4]). Ces dernières valeurs ont été obtenues à partir de l'élévation du point d'ébullition des solutions de chlorure de potassium.

Comme les variations de γ en fonction de la température pour une même molalité sont petites, nous avons pu interpoler ces résultats jusqu'à 70°. Cependant nous avons tenu compte d'une certaine incertitude dans les valeurs interpolées d'où l'on déduit la limite de précision sur les valeurs de potentiels.

Il a été ainsi possible de calculer les coefficients d'activité γ de ClK entre 0 et 70° pour les concentrations 0,1 et 1 molal.

Pour déterminer l'activité de ClK O, 1N et 1N il a été nécessaire de calculer les molalités correspondantes à chaque température.

Une formule simple et exacte à 0,04 % a été donnée par HARNED et COOK ([2]) pour avoir la normalité en fonction de la molalité :

$$\frac{c}{m} = d_0 - Am$$

dans laquelle : c = normalité ; m = molalité ; d_0 = poids spécifique de l'eau à la température t des mesures ; A = un facteur dépendant uniquement de t.

L'activité des solutions de ClK saturées est connue avec un peu moins de précision en raison de l'incertitude sur la valeur exacte de la concentration de saturation à chaque température.

Les valeurs de la solubilité de ClK en fonction de la température ont été prises dans « International Critical Tables » ([5]). Ces valeurs assez anciennes sont accompagnées de la précision des mesures ($\pm$ 0,5 %) ce qui nous les fait préférer à des valeurs plus récentes, mais déterminées avec une précision inconnue.

Il n'existe malheureusement pas de méthode permettant d'atteindre avec précision les valeurs des coefficients d'activité individuels des ions, et on doit remarquer que les coefficients d'activité obtenus soit par la méthode électrométrique, soit par ébullioscopie correspondent à des coefficients d'activité moyens.

On a :

$$\gamma \pm = \sqrt{\gamma_{Cl^-} \cdot \gamma_{K^+}} \qquad (4)$$

Mac innes ([7]) a admis que l'activité des ions chlorure ne dépend que de la concentration et est indépendante du cation associé. Par exemple, à égalité de concentration, le coefficient d'activité des ions chlorure serait le même dans une solution d'acide chlorhydrique et de chlorure de potassium (forces ioniques égales). Pour les autres ions, une telle hypothèse, valable pour les faibles concentrations, est contredite par l'expérience aux concentrations supérieures à 0,1 molal. En effet, à partir de l'hypothèse ci-dessus, il est facile de calculer le rapport des coefficients d'activité pour deux anions. Or, on trouve que ce rapport varie suivant les cations associés ce qui est contraire à l'hypothèse de base.

Certains physico-chimistes ont émis l'hypothèse que les activités des ions dans une solution aqueuse de sels uni-univalents, doivent être identiques, quelle que soit la concentration ([6]). Cette hypothèse, introduite dans la théorie de Debye-Huckel a conduit ces auteurs à la formule :

$$\log \gamma \pm = - \frac{u\sqrt{\mu}}{1 + A\sqrt{\mu}} + B\,\mu - \log\,(1 + 0{,}036\ m) \qquad (5)$$

ou μ est la force ionique A et B sont des constantes dépendant de la température et de l'électrolyte dissous, m — molalité en sels, u — une constante dépendant uniquement de la température.

Dans le cas du chlorure de potassium, nous admettrons que :

$$\gamma_{Cl^-} = \gamma_{K^+} \qquad (6)$$

Cette approximation est d'autant plus justifiée que les ions Cl^- et K^+ ont des caractéristiques voisines, en particulier le poids atomique et la mobilité ionique ([7]).

On a reporté dans le tableau II les valeurs des coefficients d'activité de ClK entre O et 70° correspondant aux concentrations utilisées dans les cinq types d'électrodes.

Tableau II

t°	KCl 1 molal	KCl 0,1 molal	KCl 1 Normal		KCl 0,1 Normal		KCl saturé	
	γ	γ	molalité	γ	molalité	γ	molalité	γ
0	0,588	0,768	1,027	0,586	0,1003	0,768	3,76	0,540
10	0,598	0,769	1,028	0,597	0,1003	0,769	4,19	0,565
20	0,604	0,770	1,029	0,602	0,1005	0,770	4,61	0,583
25	0,606	0,769	1,031	0,605	0,1006	0,769	4,81	0,590
30	0,606	0,768	1,033	0,606	0,1007	0,768	5,01	0,595
40	0,603	0,765	1,037	0,601	0,1012	0,765	5,40	0,604
50	0,598	0,760	1,042	0,595	0,1015	0,760	5,77	0,608
60	0,592	0,756	1,047	0,589	0,1020	0,755	6,15	0,610
70	0,585	0,750	1,054	0,583	0,1026	0,749	6,50	0,609

Nous avons indiqué la concentration molale correspondant à chaque température.

Remarque : La concentration des complexes pouvant éventuellement se former entre les ions Cl^- et Cl_2Hg_2 étant certainement très petite, on peut assimiler la concentration des ions Cl^- à la concentration de la solution de ClK utilisée.

Potentiels des électrodes au calomel.

Connaissant le potentiel normal de l'électrode au calomel et le coefficient d'activité $\gamma \pm$ pour la concentration de ClK choisi, il est possible de calculer le potentiel de cette électrode par la relation (1). Les résultats des calculs effectués pour cinq électrodes couramment employées sont résumés dans le Tableau III. Pour chaque type d'électrode, nous avons, en outre, établi une formule empirique donnant à $\pm$ 0, 1 mV le potentiel entre 5 et 70°. On a :

$$E_{ClK\ 1m} = 0{,}2809V - 2{,}65.10^{-4}\ (t-25) - 2{,}63.10^{-3}\ (t-25) + 1{,}56.10^{-9}\ (t-25)^3$$

$$E_{ClK\ 0,1m} = 0{,}3339V - 7{,}75.10^{-5}\ (t-25) - 3.10^{-6}\ (t-25)^2$$

$$E_{ClK\ 1N} = 0{,}2801\ V - 2{,}75.10^{-4}\ (t-25) - 2{,}50.10^{-6}\ (t-25)^2 - 4.10^{-9}\ (t-25)^3$$

$$E_{ClK\ 0,1N} = 0{,}3337V - 8{,}75.10^{-5}\ (t-25) - 3.10^{-6}\ (t-25)^2$$

$$E_{ClK\ saturé} = 0{,}2412V - 6{,}61.10^{-4}\ (t-25) - 1{,}75.10^{-6}\ (t-25)^2 \quad 9{,}0.10^{\ 10}\ (t-25)^3$$

Discussion et conclusions.

Nous voyons que, pour toutes les électrodes, la précision diminue avec la température. Ce résultat est la conséquence de la difficulté de reproductibilité

Tableau III

t°	TYPE D'ELECTRODE molale	décimolale	normale	décinormale	saturée
0	0,2860 ± 0,0002	0,3339 ± 0,0002	0,2854 ± 0,0002	0,3338 ± 0,0002	0,2568 ± 0,0003
10	0,2843 ± 0,0002	0,3343 ± 0,0002	0,2839 ± 0,0002	0,3343 ± 0,0002	0,2507 ± 0,0003
20	0,2821 ± 0,0002	0,3342 ± 0,0002	0,2815 ± 0,0002	0,3340 ± 0,0002	0,2444 ± 0,0003
25	0,2809 ± 0,0002	0,3339 ± 0,0002	0,2801 ± 0,0002	0,3337 ± 0,0002	0,2412 ± 0,0003
30	0,2795 ± 0,0002	0,3334 ± 0,0002	0,2786 ± 0,0002	0,3332 ± 0,0002	0,2378 ± 0,0004
40	0,2762 ± 0,0002	0,3319 ± 0,0002	0,2753 ± 0,0002	0,3316 ± 0,0002	0,2307 ± 0,0004
50	0,2726 ± 0,0004	0,3301 ± 0,0003	0,2716 ± 0,0004	0,3296 ± 0,0003	0,2233 ± 0,0005
60	0,2684 ± 0,0004	0,3275 ± 0,0003	0,2673 ± 0,0004	0,3229 ± 0,0003	0,2154 ± 0,0006
70	0,2636 ± 0,0005	0,3244 ± 0,0004	0,2622 ± 0,0005	0,3236 ± 0,0004	0,2071 ± 0,0006

des mesures du E_0 de l'électrode au calomel aux températures élevées et aussi de la moindre précision des valeurs de γ au-dessus de 50°.

Si nous comparons nos résultats à 25° avec ceux donnés par la littérature, nous trouvons, à côté de valeurs voisines des nôtres, des potentiels éloignés de plusieurs millivolts.

Voici résumés dans le tableau IV, les résultats de quelques auteurs.

Tableau IV

Type d'électrode molale	décimolale	normale	saturée	Différence entre normale et déci-normale	Références
0,2828					(8)
				0,0520	(9)
				0,0541	(10)
			0,2446		(11)
	0,3353		0,2454		(12)
	0,3341				(13)
	0,3335	0,2795			(14)
		0,2816			(15)
		0,2850			(16)
0,2807					(17)
0,2807	0,3338				(18)
				0,0529	(19)

Un examen détaillé des mesures et des calculs effectués par chacun de ces auteurs montre que les écarts observés ne proviennent pas toujours des mesures expérimentales, mais sont quelquefois le fait d'une mauvaise interprétation des résultats.

Comme nous l'avons déjà précisé, il est nécessaire de faire intervenir dans le calcul, des potentiels de jonction liquide et d'utiliser des coefficients d'activité.

Le calcul des potentiels de jonction liquide pouvant se faire par emploi de plusieurs formules, les résultats doivent être comparés avec critique.

Nous nous proposons de revenir sur ce point dans un prochain mémoire et nous montrerons comment il est possible de concilier l'ensemble de tous les résultats.

BIBLIOGRAPHIE

(1) D. F. Swinehart. — *Jl. Amer. Chem. Soc.* (1952), **74**, p.1100.
(2) J. Pouradier et H. Chateau. — *C. R. Ac. Sc.* (1953), **237**, p. 711.
(3) H. S. Harned et M. A. Cook. — *Jl. Amer. Chem. Soc.* (1937), **59**, p. 1290.
(4) B. Saxton et R. P. Smith. — *Jl. Amer. Chem. Soc.* (1932), **54**, p. 2626.
(5) *International Critical Tables* (1933), V. **4**, p. 239.
(6) S. Arrhenius. — *Jl. Chem. Soc.* (1914), **105**, p. 1414.
(7) D. A. Mac Innes. — *Jl. Amer. Chem. Soc.* (1919), **41**, p. 1086.
(8) G. N. Lewis, T. B. Brigton et R. L. Sebastian. — *Jl. Amer. Chem. Soc.* (1917), **39**, p. 2245.
(9) H. A. Fales et W. C. Vosburgh. — *Jl. Amer. Chem. Soc.* (1918), **40**, p. 1291.
(10) H. A. Fales et W. A. Mudge. — *Jl. Amer. Chem. Soc.* (1920), **42**, p. 2435.
(11) W. W. Ewing. — *Jl. Amer. Chem. Soc.* (1925), **47**, p. 301.
(12) G. Scatchard. — *Jl. Amer. Chem. Soc.* (1925), **47**, p. 696.
(13) M. Randall et L. E. Young. — *Jl. Amer. Chem. Soc.* (1928), **50**, p. 989.
(14) H. M. Spencer. — *Jl. Amer. Chem. Soc.* (1932), **54**, p. 3647.
(15) S. Glasstone — *Electrochimie des Solutions* Paris (1936).
(16) H. T. S. Britton et G. Welford. — *Jl. Chem. Soc.* (1937), p. 1846.
(17) F. Müller et H. Reuther. — *Zts. Elektr. Chem.* (1943), **49**, p. 497.
(18) W. J. Hamer. — *Trans. Electr. Soc.*, (1937) **72**, p. 45.
(19) G. N. Lewis et M. Randall. — *Jl. Amer. Chem. Soc.* (1921), **43**, p. 1112.

CINÉTIQUE DE L'ÉCHANGE ISOTOPIQUE THIOSULFATE-TRITHIONATE

par ANTONINO FAVA et GASTONE PAJARO
(Istituto di Chimica, Via Loredan 4, PADOUE, Italie)

Manuscrit reçu le 16-9-54

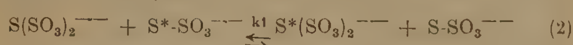
Dans un mémoire précédent (1) nous avions examiné l'échange isotopique entre les ions polythioniques de ($S_3O_6^{--}$ à $S_6O_6^{--}$) et l'ion thiosulfurique et nous en avions proposé un mécanisme possible. Afin d'en approfondir la connaissance, nous nous sommes maintenant proposés d'étudier la cinétique de l'échange thiosulfate-trithionate, c'est-à-dire du seul échange dont la vitesse est assez faible pour qu'on puisse en suivre l'évolution avec le temps ; les autres échanges sont si rapides qu'à la température ambiante l'équilibre est atteint déjà dans le temps minimum demandé pour la séparation.

Il faut noter que l'échange isotopique thiosulfate-trithionate n'est pas une réaction d'échange simple ; en effet le trithionate subit simultanément une décomposition, bien qu'avec une vitesse relativement faible : si le pH est compris entre 7 et 10, la décomposition suit l'équation :



$$S_3O_6^{--} + H_2O \xrightarrow{k_2} SO_4^{--} + 2H^+ + S_2O_3^{--} \quad (1)$$

La réaction (1) se produit en même temps que la réaction d'échange (le thiosulfate est marqué dans le soufre latéral) :



$$S(SO_3)_2^{--} + S^*\text{-}SO_3^{--} \underset{}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} S^*(SO_3)_2^{--} + S\text{-}SO_3^{--} \quad (2)$$

Naturellement le trithionate marqué, $S^*(SO_3)_2^{--}$ qui s'est formé par la réaction (2) subit (3) également la réaction :



$$S^*(SO_3)_2^{--} + H_2O \xrightarrow{k_2} S^*SO_3^{--} + SO_4^{--} + 2H^+ \quad (1')$$

Il résulte de la réaction (1) que la concentration du thiosulfate augmente et que celle du trithionate diminue au cours du temps.

Etant données les réactions (2), (1') et (2), la vitesse de formation des molécules $S^*(SO_3)_2^{--}$ est la suivante :

$$\frac{d[S^*(SO_3)_2^{--}]}{dt} = k_1 [S(SO_3)_2^{--}][S^*\text{-}SO_3^{--}] \ \ldots$$
$$\ldots - k_1 [S\text{-}SO_3^{--}][S^*(SO_3)_2^{--}] - k_2 [S^*(SO_3)_2^{--}]$$

si a = concentration initiale de $S(SO_3)_2^{--}$; c = concentration initiale de $S^*SO_3^{--}$; b = concentration initiale de SSO_3^{--} ; x = concentration initiale de $S^*(SO_3)_2^{--}$ et considérant la réaction (1) comme une réaction de premier ordre irréversible, (ce que nous avons constaté expérimentalement), on obtient :

$$\frac{dx}{dt} = k_1 (a e^{-k_2 t})(c - x) - k_1 x [b + a(1 - e^{-k_2 t})] - k_2 x \quad (3)$$

En ordonnant et en intégrant entre 0 et t on obtient :

$$x = \left\{ \frac{ac}{a+b} e^{-t[k_1(a+b)+k_2]} \right\} (e^{k_1 t (a+b)} - 1) \quad (4)$$

Introduisons à présent l'activité spécifique (A), exprimée en fonction du rapport entre le nombre de molécules « marquées » et le nombre de molécules « non marquées », (en négligeant donc comme terme additif le nombre des molécules marquées), c'est-à-dire :

$$A \propto \frac{x}{a e^{-k_2 t}} \quad (5)$$

En substituant alors (5) dans (4) on a :

$$A = \frac{e^{-t[k_1(a+b)+k_2]}}{a e^{-k_2 t}} \left[\frac{ac}{a+b} (e^{k_1(a+b)t} - 1) \right] \quad (6)$$

En introduisant F, fraction d'échange, définie par $F = \frac{A}{A_\infty}$, et en rappelant que A_∞, activité spécifique à l'équilibre, est $A_\infty \propto \frac{c}{a+b}$, on obtient :

$$F = 1 - e^{tk_1 (a+b)} \quad (7)$$

d'où

$$k_1 = -\frac{1}{t(a+b)} \ln(1 - F) \quad (8)$$

La vitesse d'échange R étant reliée à la constante k_1 par : $R = k_1 a^n b^m$, la relation (8) pour $n = 1, m = 1$ devient l'expression connue (4) :

$$R = \frac{ab}{t(a+b)} \ln(1 - F).$$

On constate donc que la décomposition du trithionate ne modifie par les valeurs de l'activité

spécifique et par conséquent qu'il n'est pas nécessaire d'apporter une correction qui tienne compte de la décomposition du trithionate.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Composés utilisés.

Nous avons utilisé du trithionate potassique préparé par l'action d'anhydride sulfureux sur du thiosulfate sodique, selon la méthode décrite par KURTENACKER et MATEJKA ([5]). Ce produit a été recristallisé deux fois.

Le thiosulfate sodique, marqué par l'atome de soufre latéral, a été préparé à partir de $^{35}SO_4^{--}$ sans entraîneur, comme nous l'avons déjà décrit ([3]).

Mesures de radioactivité.

Les mesures de radioactivité ont été faites par transformation de tous les échantillons en sulfate de baryum. Ce dernier a été mis en suspension dans un mélange eau-alcool, puis transporté sur des supports en aluminium ayant une superficie constante, et mesuré en « couche épaisse ». Dans ces conditions nous avons constaté que la reproductibilité est de 3 %.

Séparation des réactifs.

Elle a été réalisée par précipitation du thiosulfate en sel de baryum. Cette séparation présente quelques inconvénients : le thiosulfate de baryum est légèrement soluble ; il en résulte qu'une fraction de thiosulfate reste dans la solution et modifie la radioactivité du trithionate ; la précipitation du thiosulfate de baryum n'est pas immédiate, mais demande un certain temps, dont la longueur dépend de la concentration des électrolytes de la solution.

On peut remédier à ces inconvénients, en calculant les fractions d'échange uniquement par la radioactivité du thiosulfate, et en faisant la précipitation à 0° : en effet à cette température la vitesse d'échange est si faible qu'une période de contact de quelques minutes ne modifie pas sensiblement la fraction d'échange.

Mode opératoire.

Pour calculer R, vitesse d'échange, on fait, pour chaque expérience, six prélèvements divisés en trois groupes : deux prélèvements après dix minutes, quand le système atteint la température d'expérience ; deux autres à demi-échange et deux à échange voisin de 75 %.

Les prélèvements de chaque groupe sont faits à intervalles de temps petits par rapport au temps de demi-échange.

Pour obtenir R, on emploie l'expression habituelle :

$$R = \frac{a \times b}{(a + b)\ (t_2 - t_1)}\ ln\ \frac{(1 - F_2)}{(1 - F_1)}$$

Les prélèvements effectués selon la méthode indiquée permettent de vérifier la variation éventuelle de la constante avec le temps. Nous donnons dans le tableau I les résultats d'une expérience typique.

TABLEAU I

$[S_2O_3^{--}] = [S_3O_6^{--}] = 0{,}1$ mol./l. ;
tampon acide borique/borate de sodium : pH 9,3 ;
T = 50° C $\mu = 0{,}816$

Prélèvement	sec. 10^2	F		R . 10^6 . mol.lit.$^{-1}$.sec.$^{-1}$
1	6	0.121	1-3	5,8
2	9	.102	2-3	6,2
3	60	.533	1-4	6,4
4	66	.583	2-4	6,7
5	120	.788	3-5	6,5
6	126	.776	4-5	5,5
			3-6	6,2
			4-6	5,2
			moyenne	6,1 ± 0,4

Après avoir vérifié dans un grand nombre d'expériences que R reste constant aux erreurs expérimentales près (pouvant être assez grandes : l'erreur moyenne est comprise entre 10-15 %), nous avons préféré calculer R en divisant les six prélèvements en deux groupes : trois au début et trois aux environs de 67 % ; dans ces conditions on a le minimum d'erreur ([6]) ; le tableau II donne un exemple de cette manière de traiter les résultats.

TABLEAU II

$[S_2O_3^{--}] = [S_3O_6^{--}] = 0{,}1$ mol./l. pH 9,3
T = 25° C $[Na^+] = 1{,}450$ mol./l.

Prélèvement		sec. 10^2	F		R . 10^6 . mol.lit.$^{-1}$.sec.$^{-1}$
	1		0.268	1-4	2,28
I	2	3	.286	1-5	2,39
	3		.256	1-6	2,39
				2-4	2,23
				2-5	2,34
	1		0.746	2-6	2,34
II	2	252	.758	3-4	2,32
	3		.758	3-5	2,42
				3-6	2,42
				moyenne	2,34 ± 0,06

RÉSULTATS

Influence de la concentration des réactifs sur la vitesse de réaction.

Toute autre condition étant constante, la relation suivante est valable :

$$R = k\,[S_2O_3^{--}]^n\,[S_3O_6^{--}]^m$$

où n et m sont les ordres de réaction par rapport au thiosulfate et au trithionate. Nous avons déterminé l'ordre par la méthode habituelle en faisant varier la concentration de l'un de ceux-ci (voir tableau III), et en maintenant fixe la concentration du deuxième. Des expériences 1, 2, 3, 4, on tire l'ordre par rapport au thiosulfate, et des expériences 4, 5, 6, 7, 8, l'ordre par rapport au trithionate. Les valeurs, calculées par la méthode des moindres carrés, sont 1,03 et 1,10 respectivement.

Tableau III

Ordre par rapport au thiosulfate et au trithionate.
T = 51° C pH 9,3 μ = 1,15

$[S_2O_3^{--}]$	$[S_3O_6^{--}]$	$R.10^6$.mol./l.sec^{-1}	
0.08	0.1	5.8	$n = 1{,}03 \pm 0{,}07$ (exp. 1–4)
.15	.1	10.9	
.2	.1	14.5	
.1	.1	6.8	
.1	.05	2.8	$m = 1{,}1 \pm 0{,}098$ (exp. 4–8)
.1	.075	5.1	
.1	.15	11.5	
.1	.2	14.9	

Influence du pH sur la vitesse de réaction.

Dans l'intervalle restreint de pH dans lequel le trithionate se décompose selon la réaction (1), nous avons déterminé l'influence de la concentration des ions hydrogène. On n'observe pas de variations appréciables de la vitesse spécifique entre les pH 7 et 10. (Voir tableau IV.)

Tableau IV

Influence de la concentration des ions H+
$[S_2O_3^{--}] = [S_3O_6^{--}]$ = 0,1 mol./l. ; μ = 0.8 T = 51° C.

pH	$R.10^6$ mol./l.sec^{-1}
7.15	6.0
8.23	6.1
9.30	6.3
10.04	6.1

Effet de la surface.

Dans une série d'expériences, nous avons fait varier le rapport surface-volume des récipients de réaction en introduisant des anneaux de verre pyrex (le même verre que celui du récipient) ayant pour but de déterminer si la réaction s'effectue en phase homogène, ou si elle a lieu en partie sur les parois.

On ne relève pas de variation appréciable de la vitesse spécifique pour une variation du rapport surface-volume de dix.

Influence des électrolytes.

Des expériences préliminaires nous avaient indiqué que la vitesse d'échange est influencée par la présence de sels « inertes ». L'analyse de cet effet, nous a amené à reconnaître que la grandeur significative est, bien plus que la force ionique, la concentration des ions positifs et leur valence : en effet, à égalité de force ionique, (celle-ci étant déterminée par des sels de métaux polyvalents), la vitesse est plus grande que lorsque la force ionique est donnée par des sels de métaux monovalents.

Dans le tableau V, on compare la vitesse mesurée, à force ionique constante, en faisant varier la proportion relative des ions Na^+ et des ions Sr^{++}. Des expériences analogues avec l'ion La^{+++} ont démontré, (seulement qualitativement à cause des difficultés expérimentales) que la catalyse exercée par cet ion est encore plus marquée.

Tableau V

Influence de la valence des ions positifs sur la vitesse de réaction à force ionique constante.
$[S_2O_3^{--}] = [S_3O_6^{--}]$ = 0,1 mol./l. pH = 9,3 μ = 1,3

$[Na^+]$	$[Sr^{++}]$	$R.10^6$ mol./l.$^{-1}$ secc^{-1} 51° C	35° C	25° C
1.1	—	0,9	3.5	1.84
0.758	0.09	11,9	5.1	2.26
0.4	0.21	15,7	6.1	3.32

On voit encore que la vitesse de la réaction ne dépend pas directement de la force ionique, en mesurant celle-ci pour des concentrations variables des réactifs, sans adjonction d'électrolytes étrangers et par conséquent sans maintenir constante la force ionique (tableau VI) (voir fig. 1).

TABLEAU VI

Vitesse d'échange en fonction de la concentration des réactifs à μ variable :
T = 51° C pH = 9,3

$[S_2O_3^{--}] = [S_3O_6^{--}]$	μ	$[Na^+]$	$R.10^6$	$k.10^4$ mol⁻¹ l.sec⁻¹
0,08	0,70	0,536	4,5	7,0
0,1	0,82	0,616	6,3	6,3
0,15	1,12	0,816	14,2	6,3
0.20	1,42	1,016	27,7	6,9
0,25	1,72	1,432	44,1	7,0

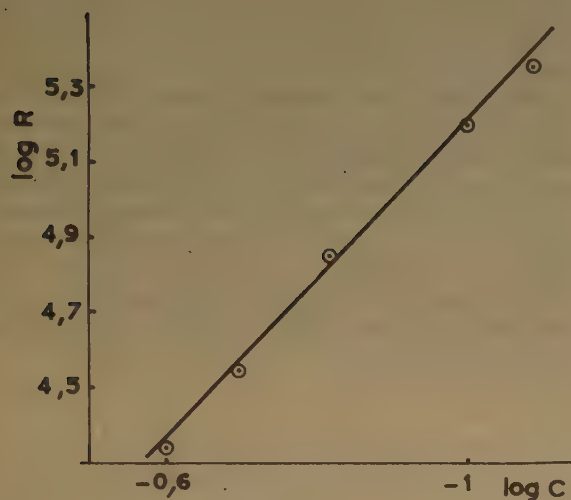


FIG. 1.

TABLEAU VII

Influence de la concentration des cations Na^+ et Sr^{++} à diverses températures, sur la vitesse de réaction.

Temp.	$[Na^+]$	$k.10^4$ mol⁻¹.l.sec⁻¹	Temp.	$[Na^+]$	$[Sr^{++}]$	$k.10^4$ mol⁻¹.l.sec⁻¹
25°C	0.576	0.57	35°C	0,4		2,7
	0.772	1.12		0,4	0,09	4,5
	1.00	1.38		0,4	0,15	5,7
	.200	1.74		0,4	0,21	6,1
	.450	2.35		0,4	0,275	7,6
	.700	2.76				
50,1	0.586	7.6				
	0.8	9.4				
	1.100	12.3				
	.216	13.9				
	.516	16.6				
	.700	18.4				

Pour essayer d'éclaircir la nature de la catalyse exercée par les électrolytes, nous avons fait une série d'expériences en vue d'établir une relation entre la vitesse et la concentration de l'électrolyte. Les résultats obtenus pour des températures variées sont résumés dans les tableaux VII. Les difficultés que nous avons signalées pour la séparation des réactifs, nous ont empêché de dépasser pour Na^+ la concentration de 1,2 et pour Sr^{++} 0.275 *m/l.*

En reportant ces résultats dans les diagrammes (fig. 2 et 3), on observe une relation pratiquement linéaire entre la concentration de l'ion sodium (ou de l'ion strontium) et la vitesse.

TABLEAU VIII

Influence de la température :
$[S_2O_3^{--}] = [S_3O_6^{--}] = 0,1$ $\mu = 0,816$.

Temp.	$k.10^4$.mol⁻¹.l.sec⁻¹
324,11° K	6,22
314,11	2,42
304,06	1,46
293,16	0,659

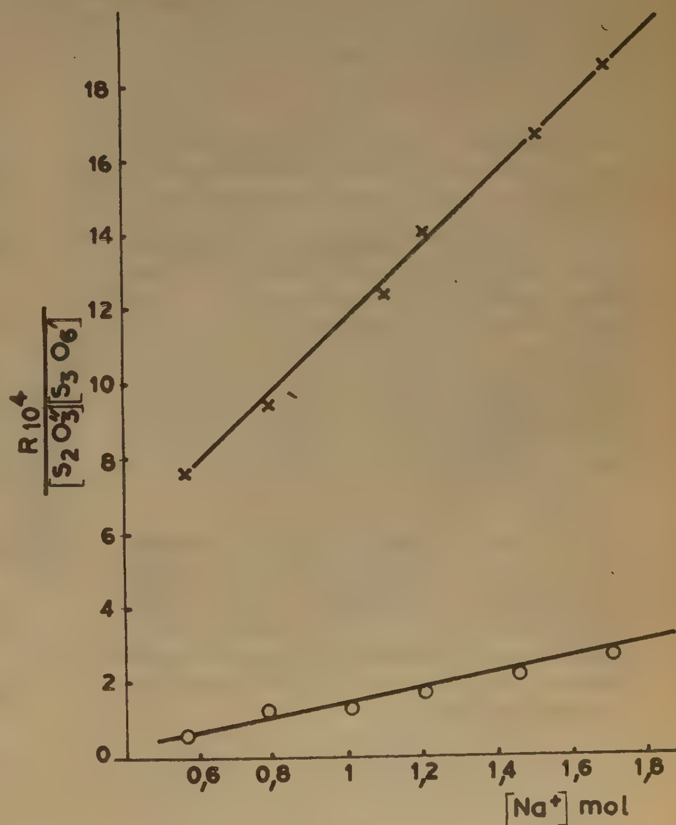


FIG. 2.

Discussion des résultats.

L'influence de la concentration des ions positifs sur la vitesse de réaction indique que la formation

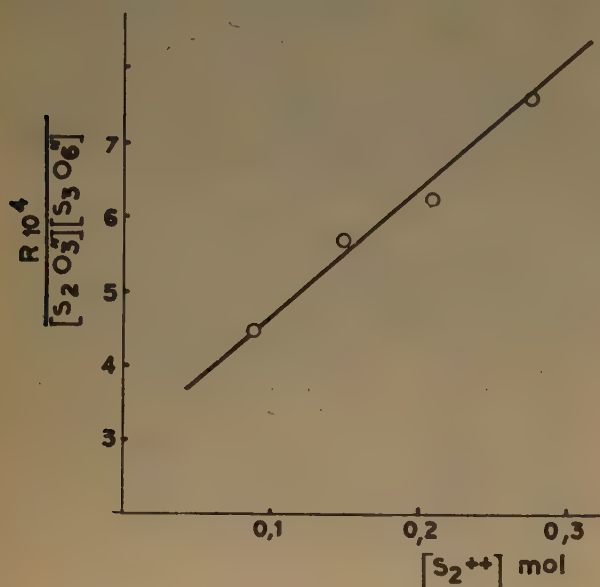


Fig. 3.

du complexe activé fait intervenir un complexe ionique entre un ion positif et l'un des réactifs : thiosulfate ou trithionate.

Nos résultats n'indiquent pas quel est l'ion (thiosulfate ou trithionate) qui est responsable de la formation de ce complexe ionique ; toutefois les données de la littérature permettent avec une grande probabilité d'attribuer ce comportement à l'ion thiosulfate. L'existence de complexe du type $(Me^{I}S_2O_3)^-$, $(Me^{II}S_3O_2)^o$ a été en effet signalée pour interpréter des faits de diverse nature et plus précisément :

1. *La réaction entre les ions bromo-acétate et thiosulfate* a été étudiée très soigneusement par plusieurs auteurs (7). Les résultats sont interprétés en admettant la formation de complexes ioniques, lesquels participent par la suite à la formation du complexe activé.

2. Denny et Monk (8) ont déduit des mesures de la solubilité et de la conductibilité du thiosulfate de baryum en présence de diverses électrolytes, l'existence de complexes ioniques du type $(Me^{I}SO_3)^-$ et $(Me^{II}SO_3)^o$ dont les constantes de dissociation sont ainsi déterminées.

3. Récemment Ames et Willard (9) ont admis l'existence de complexes ioniques dans les solutions de thiosulfate en présence d'électrolytes, afin d'interpréter les anomalies observées dans les spectres d'absorption U.V.

Les mêmes auteurs avaient étudié précédemment (11) la cinétique de l'échange isotopique entre les ions sulfite et thiosulfate. Ils n'ont pas déterminé l'action des électrolytes, limitant leur étude à des conditions de force ionique constante et très élevée. Il serait intéressant de voir si, dans ce système, on observe également des phénomènes analogues à ceux que nous avons notés. Nos résultats sont en accord avec les conclusions récentes d'Olson et Simonson (10) sur l'influence des électrolytes sur la vitesse des réactions ioniques, mais, à cause des multiples difficultés expérimentales, notre système se prête mal à une étude quantitative. Il nous semble toutefois suffisamment prouvé que le processus élémentaire qui détermine la vitesse fait intervenir un complexe ionique du thiosulfate, la réaction avec l'ion non complexé étant pratiquement insignifiante. La réaction d'échange paraît s'effectuer par la formation

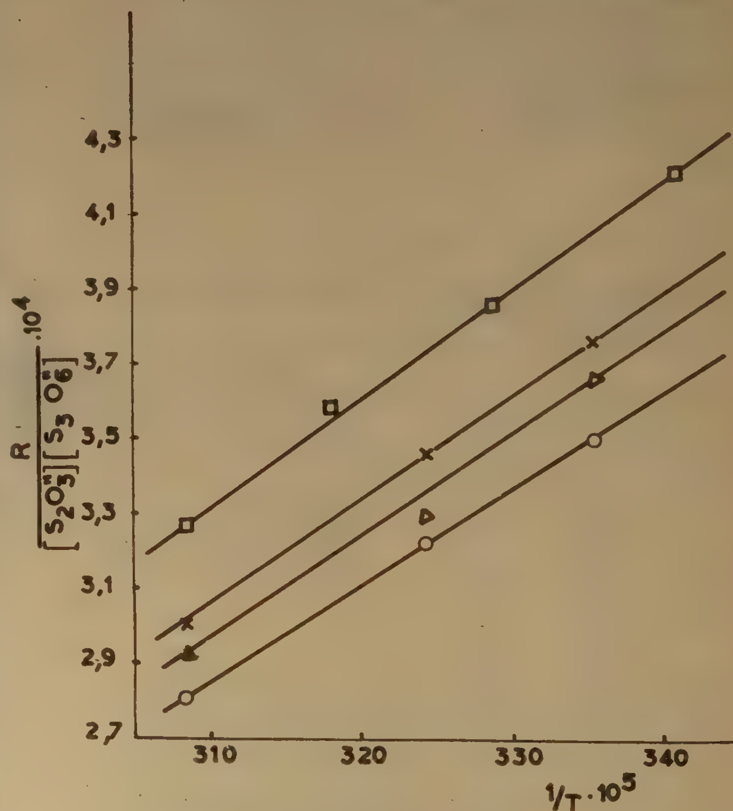
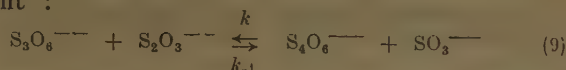
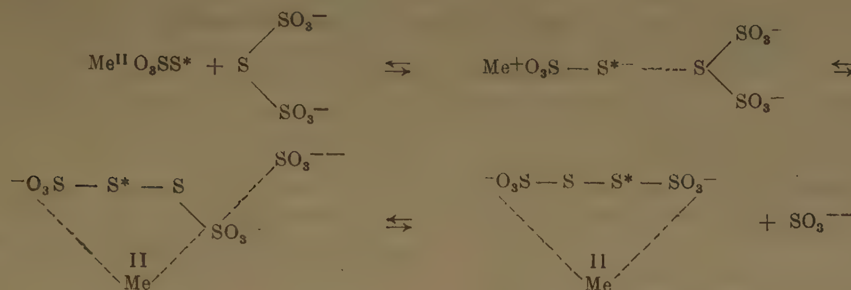


Fig. 4.

réversible du tétrathionate, laquelle s'écrit généralement :



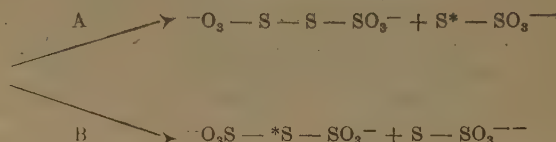
La réaction (9) doit d'ailleurs se faire non pas entre les ions libres, mais probablement entre les ions trithionate et un complexe ionique du thiosulfate du type $(NaS_2O_3)^-$ ou $(SrSO_3)^0$, avec formation d'un complexe intermédiaire du type $[Me^{II}SSO_3 — S(SO_3)_2]^{--}$ ou $[Me^{I}SSO_3 — S(SO_3)_2]^{---}$:



La réversibilité de la réaction (9) est généralement admise bien que $k_{-1} \gg k_1$. La formation du tétrathionate et du sulfite peut être mise en évidence quand on emploie un accepteur de sulfite, par exemple des ions hydrogène, de telle manière que l'ion sulfite soit soustrait à l'équilibre comme ion bisulfite, ou bien le formaldéhyde [12].

Le trithionate qui se forme à la possibilité d'incorporer l'atome de soufre qui appartenait auparavant au thiosulfate :





Cependant les molécules de trithionate qui se forment selon A, subissent probablement avant de perdre un atome de S un échange isotopique rapide avec l'excès de thiosulfate marqué (réaction qui a été constatée [1] comme étant très rapide). Il en résulte que dans chaque cas le trithionate est marqué.

Nous avons enfin déterminé l'influence de la température (voir tableau VIII) sur la vitesse spécifique. Pour une concentration de $[Na^+] = 0{,}616\ m/1$, la vitesse spécifique peut être exprimée par la relation suivante :

$$\ln k = 5{,}3 \pm 0{,}68 - \frac{12.750 \pm 150}{2{,}3\ RT}$$

Il est intéressant de noter que si l'on porte le logarithme de la vitesse spécifique mesurée à différentes températures (pour des concentrations données d'électrolytes (voir tableau V), en fonction de $\frac{1}{T}$ on obtient des droites parallèles. Cela montre que les sels inertes n'ont pas d'action sur l'énergie d'activation mais seulement sur le facteur de fréquence. Dans la figure 4 on a reporté les valeurs du tableau V, en y ajoutant d'autres valeurs obtenues pour une concentration de $[Na^+] = 0{,}8\ m/l$.

BIBLIOGRAPHIE

(1) A. Fava. — *Gazz. Chim. Ital.* (1953), **83**, 87.
(2) A. Kurtenacker, A. Mutschin et F. Stasny. — *Zeit. Anorg. Chem.* (1935), **224**, 39.
(3) A. Fava, D. Divo. — *Gazz. Chim. Ital.* (1952), **82**, 558.
(4) H. A. Mac Kay. — *Nature* (1938), **142**, 997.
(5) A. Kurtenacker, K. Matejka. — *Zeit. Anorg. Chem.* (1930), **193**, 383.
(6) W. Roseveare. — *J. A. C. S.* (1931), **53**, 1651.
(7) A. N. Kappanna. — *J. Ind. Chem. Soc.* (1929), **6**, 419.
D. Straup, E. J. Cohn. — *J. A. C. S.* (1935), **57**, 1794.
V. K. La Mer, M. L. Kannor. — *J. A. C. S.* (1935), **57**, 2669 et 2662.
S. Eagle, J. C. Warner. — *J. A. C. S.* (1936), **58**, 2335.
H. M. Tomlinson. — *Dissertation, Columbia University* (1939).
K. La Mer. — *J. Franklin Inst.* (1938), **225**, 709.
A. von Kiss, P. Vass. — *Zeit. Anorg. Chem.* (1934), **217**, 305.
(8) T. O. Denney, T. B. Monk. — *Trans. Faraday Soc* (1951), **47**, 992.
(9) D. P. Ames, J. Willard. — *J. A. C. S.* (1953), 3267.
(10) A. Olson, T. Simonson. — *J. Chem. Phys.* (1949), **17**, 1167.
(11) D. P. Ames, J. Willard. — *J. A. C. S.* (1951), **73**, 164.
(12) O. Foss. — *Acta Chem. Scand.* (1950), **4**, 866, et communication privée.

ÉTUDE QUANTITATIVE DE L'ISOHÉMAGGLUTINATION DES HÉMATIES DU GROUPE A

par Stamatia MAVRIDES

Institut de Biologie Physico-Chimique 11, rue Pierre-Curie, Paris

Manuscrit reçu le 16-3-54

SOMMAIRE

L'isohémagglutination des hématies A est une réaction d'équilibre, réversible, exothermique. La différence entre l'agglutinogène A_1 et l'agglutinogène A_2 est de nature qualitative.

INTRODUCTION

Il existe à l'intérieur d'une même espèce animale des particularités héréditaires reconnues depuis longtemps. Mais ce n'est qu'en 1900 (*) [1] qu'ont été mises en évidence des différences individuelles à l'échelle moléculaire. C'est à cette date, en effet, que Landsteiner [2] établit une classification des êtres humains en trois groupes. Elle est basée sur l'isohémagglutination, c'est-à-dire l'agglutination résultant des mélanges d'hématies d'un individu avec le sérum de certains autres individus. En 1902, von Decastello et Sturli [3] découvrirent le quatrième groupe sanguin. En 1911 enfin, von Dungern et Hirszfeld [4] montraient l'existence de subdivisions dans deux des quatre groupes sanguins connus jusqu'alors. A cette époque donc, on pouvait classer les êtres humains suivant leur appartenance à l'un des six groupes ou sous-groupes suivants :

le groupe A formé des sous-groupes A_1 et A_2 ;

le groupe B ;

le groupe O ;

le groupe AB formé des sous-groupes A_1B et A_2B. A ce niveau de connaissances, il existait dans le sang humain trois agglutinogènes A_1, A_2 et B et trois agglutinines α, α_1, β. Un individu normal appartenant au groupe A_1 par exemple, possède sur ses hématies l'agglutinogène A_1 et dans son sérum, l'isoagglutinine β. Le tableau suivant indique les propriétés caractéristiques des différents groupes sanguins.

(*) La bibliographie sera donnée à la fin du deuxième article.

Groupe sanguin de l'individu		Agglutinogène présent sur les hématies de l'individu	Agglutinine présente dans le sérum de l'individu
A sous-groupe	A_1	A_1	β
	A_2	A_2	β
B		B	α, α_1
O		—	α, α_1, β
AB sous-groupe	A_1B	A_1, B	—
	A_2B	A_2, B	—

Il convient d'insister légèrement sur le fait que ces propriétés caractérisent des individus normaux car on cite parfois des cas rares d'individus ayant dans leur sérum des agglutinines à propriétés particulières. Il s'agit toujours d'individus malades ou ayant subi un très grand nombre de transfusions. Nous écartons ces cas pour pouvoir effectuer une étude quantitative systématique de l'isohémagglutination. On sait, de plus, actuellement que les individus du groupe O ne sont pas caractérisés par l'absence d'agglutinogène sur leurs hématies, mais qu'il existe un antigène O. Cet antigène peut susciter la formation d'anticorps lorsqu'il est injecté à des animaux.

Les agglutinines β (sérums des individus des groupes A et O) mises en présence des agglutinogènes B (hématies des groupes B et AB) provoquent leur agglutination. Ces différences individuelles de groupes agglutinogènes sont déterminées uniquement par hérédité, et la transmission de ces caractères obéit aux lois de Mendel.

Depuis 1911 [4], on a découvert une autre subdivision du groupe A, le sous-groupe A_3 [5]. On a découvert aussi de nombreux autres facteurs sanguins M, N, S, P, Rh, Kell, Lewis, Lutheran, Duffy, plus ou moins complexes, et indépendants des facteurs A, B et O.

Toutes ces découvertes caractérisent donc des différences individuelles héréditaires. Elles ont une

importance considérable, tant au point de vue théorique qu'au point de vue des applications en transfusion et médecine légale. Mais on n'avait fait intervenir jusqu'à ces dernières années que des observations qualitatives du phénomène.

En 1947, S. Filitti-Wurmser et Y. Jacquot-Armand ([6]) ont publié une étude quantitative du phénomène. Ces auteurs ont porté leur attention sur la réaction de fixation de l'agglutinogène à l'agglutinine. Le matériel utilisé était l'agglutinogène B des hématies provenant de donneurs B, et l'isoagglutinine β existant dans les sérums provenant de donneurs A. On peut admettre très raisonnablement que, en moyenne, chaque hématie porte un même nombre de groupes agglutinogènes. Connaissant donc, par une technique de numération globulaire fort simple (que nous décrirons plus loin), combien d'hématies sont présentes dans un mélange, on connaîtra à un facteur près la quantité d'agglutinogène. Pour doser l'agglutinine également en valeur relative, S. Filitti-Wurmser et Y. Jacquot-Armand ont utilisé le processus même de l'agglutination. A une température déterminée, le nombre maximum d'hématies qui peuvent être agglutinées par une certaine quantité de sérum est proportionnel à la concentration de l'agglutinine qu'il renferme. Ce nombre maximum est également déterminé par numération globulaire. On l'obtient en mettant en présence du sérum un nombre croissant d'hématies : le nombre d'hématies agglutinées augmente jusqu'à atteindre la limite cherchée. La réaction d'isoagglutination étant exothermique, la température choisie est la plus basse possible, soit 4°, compatible avec la possibilité d'observation du phénomène. Que l'on ait ainsi un véritable dosage, en valeur relative, de l'agglutinine résulte des déterminations qui ont montré que le nombre maximum d'hématies agglutinées à 4°, soit N_4, par une certaine quantité de sérum est inversement proprotionnel à sa dilution.

A l'aide de cette méthode de mesure, S. Filitti-Wurmser et Y. Jacquot-Armand ont établi que la fixation de l'agglutinine β par l'agglutinogène B suivait des lois quantitatives. La réaction est réversible. L'équilibre peut être déplacé par dilution à température constante et par variation de la température dans le sens correspondant à une réaction exothermique.

Si l'on veut utiliser l'existence de cet équilibre pour la connaissance des énergies mises en jeu, il faut relier la concentration (A) de l'agglutinine libre à une grandeur dépendant soit de l'ensemble de la réaction d'agglutination, soit du premier stade de cette réaction qui est la fixation de l'agglutinine par les hématies. Dans un premier travail, S. Filitti-Wurmser, Y. Jacquot-Armand et R. Wurmser ([7]) ont pu déterminer l'enthalpie de la réaction d'équilibre par l'étude du taux d'agglutination en fonction de la concentration de l'agglutinine libre à l'équilibre. Ceci implique l'hypothèse d'un mécanisme de réaction : on a admis que les hématies qui s'agglutinent sont celles qui ont fixé en moyenne au moins un nombre l de molécules d'agglutinine et que ce nombre varie très peu avec la température. Ultérieurement, ces auteurs ont étudié cet équilibre en faisant la seule hypothèse que les m groupes agglutinogènes présents à la surface des hématies sont indépendants les uns des autres, et en reliant la concentration de l'agglutinine libre à l'équilibre au premier stade de la réaction : la fixation de l'agglutinine par les hématies. Ces auteurs ont ainsi déterminé les grandeurs énergétiques caractéristiques de la réaction agglutinogène B-agglutinine β ([8]). Mais de plus, cette méthode de travail a permis de mettre en évidence des différences entre les isohémagglutinines β d'après les grandeurs énergétiques caractérisant leur fixation à l'agglutinogène B ([9]), notamment d'après les enthalpies de réaction. Ce fait est très important ; il échappe à toute observation non quantitative. Ces auteurs ([10]) ont pu distinguer ainsi les isoagglutinines β provenant d'individus des sous-groupes A_1, A_2 et A_3. Même à l'intérieur d'un sous-groupe (A_1), les isoagglutinines β sont caractérisées, dans leur fixation à l'agglutinogène B par des enthalpies différentes, lorsqu'elles proviennent d'individus de génotypes différents : les individus de génotype (A_1O) ont des isoagglutinines β différentes de celles des individus (A_1A). Ces diverses isoagglutinines ont été appelées β (A_1O), β (A_1A), β (A_2), β (A_3).

J'ai montré, par ailleurs, que les valeurs des enthalpies ainsi déterminées caractérisent effectivement la fixation de l'agglutinine à l'agglutinogène et ne dépendant pas de la disposition de celui-ci à la surface de l'hématie. Mesurant l'énergie de combinaison des isohémagglutinines β (A_1O) avec les groupes agglutinogènes des stromas d'hématies B ([11]), j'ai en effet trouvé des valeurs d'enthalpies extrêmement voisines de celles obtenues avec les hématies intactes.

J'ai pu conclure que ni la nature ni le nombre des liaisons qui s'établissent dans la combinaison d'une molécule d'agglutinine avec un groupe agglutinogène ne sont sensiblement différents lorsque ce groupe provient d'une suspension de stromas au lieu d'être disposé à la surface d'une hématie.

Pour compléter l'étude des diverses isohémagglutinines anti-B, S. Filitti-Wurmser, Y. Jacquot-Armand et R. Wurmser ([12]) ont déterminé les grandeurs énergétiques caractérisant la fixation de l'agglutinogène B à l'agglutinine β provenant de donneurs du groupe O.

En définitive, l'ensemble de ces travaux confirme que « chaque isohémagglutinine anti-B diffère suivant

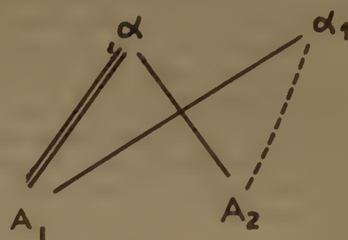
le génotype de l'individu qui l'a formée. Au contraire, l'agglutinogène B lui-même se montre identique en nature et en quantité dans toutes les hématies qui en sont pourvues. C'est ce que montrent les mesures effectuées avec des hématies BO, A_1B mises en présence de sérum A_1O ». Les chaleurs de réaction caractéristiques obtenues ont été les mêmes dans tous les cas [12]. Afin de déterminer en quoi consistent les différences entre isohémagglutinines humaines anti-B, R. WURMSER, S. FILITTI-WURMSER et G. AUBEL-LESURE [13] ont déterminé la vitesse de sédimentation de ces agglutinines suivant la méthode analytique de TISELIUS, PEDERSEN et SVEDBERG. Il a été montré ainsi que les isoagglutinines β « se distinguent entre elles par des particularités de structure qui ne sont pas limitées aux groupes spécifiques réagissant avec l'agglutinogène ».

De l'ensemble de tout ce travail quantitatif, il résulte, en ce qui concerne l'agglutinogène B tout au moins, que la réaction de fixation de l'agglutinine à l'agglutinogène est un véritable équilibre chimique que l'on peut étudier suivant les méthodes ordinaires de la thermodynamique. De plus, on a pu effectuer une différenciation des isoagglutinines β en liaison avec le génotype de l'individu dont elles proviennent, c'est-à-dire caractériser une individualité héréditaire à l'échelle moléculaire.

Pour compléter l'étude quantitative de l'isohémagglutination, il faut porter à présent l'attention sur les réactions entre agglutinogènes A et agglutinines α. Ce sera l'objet du présent travail. L'expérimentation est un peu moins simple ici en raison de l'existence de deux sous-groupes principaux A_1 et A_2 (nous avons écarté le sous-groupe A_3, parce qu'il est extrêmement rare ; FRIEDENREICH [14] n'en a trouvé que six échantillons en examinant une série de 5.000 individus A). De plus, dans les sérums d'individus du groupe B, il y a coexistence de deux agglutinines différentes α et α_1 en quantités et proportions variables suivant les individus.

En effet, en 1911, VON DUNGERN et HIRSZFELD [4] ont montré qu'en mettant en présence un sérum du groupe B et des hématies provenant d'un individu A, en centrifugeant l'agglutinat et répétant ces opérations jusqu'à ce que le liquide surnageant ne puisse plus agglutiner les hématies de cet individu, il peut encore agglutiner la plupart des autres hématies du groupe A et du groupe AB. Ces observations ont été confirmées ensuite par d'autres auteurs et ont conduit à la nécessité d'établir des sous-groupes dans la classification des individus A. Le caractère A ne peut pas être relié à une substance simple, mais comprend deux propriétés principales que LANDSTEINER et LEVINE [15] désignent par A_1 et A_2. Avant la mise en évidence de ces subdivisions, on pensait que dans les sérums B ou O, il n'y avait qu'une seule agglutinine α. Depuis lors, il faut admettre qu'il y a deux agglutinines anti-A, qualitativement différentes, agissant suivant un schéma proposé par FRIEDENREICH [16] :

1° une agglutinine anti-A ou α réagissant avec les hématies A_1 et un peu moins fortement avec les hématies A_2 ;



2° une agglutinine anti-A_1 ou α_1 réagissant très nettement avec les hématies A_1 et pratiquement sans action sur les hématies A_2.

Les quantités et proportions de ces deux agglutinines α et α_1 sont variables parmi les différents individus B. Enfin, parmi tous les individus appartenant au groupe A, il y en a 20 à 25 % qui sont A_2, le reste étant A_1.

On a beaucoup cherché à élucider la nature des différences entre les sous-groupes de A. Tous les expérimentateurs ont très rapidement accepté l'existence de deux agglutinines principales α et α_1, qualitativement différentes. Quant aux agglutinogènes A_1 et A_2, selon LANDSTEINER [17, 18], ils sont eux aussi qualitativement distincts. Une interprétation possible est que les hématies A_2 contiennent un agglutinogène simple A, tandis que les hématies A_1 ont un agglutinogène supplémentaire A_1 et possèdent par conséquent la constitution AA_1. Quoiqu'il en soit, les observations de LANDSTEINER et WITT [17] mettent nettement en évidence la différence qualitative des agglutinogènes A_1 et A_2. Pourtant de nombreux auteurs, notamment LATTES [19] considèrent cette différence entre sous-groupes A_1 et A_2 comme quantitative, c'est-à-dire que les hématies des deux sous-groupes contiendraient des quantités inégales du même agglutinogène. On peut même envisager la question à l'échelle moléculaire et penser que l'agglutinogène A_1 renferme plus de groupes agglutinogènes A que l'agglutinogène A_2. A l'appui de cette hypothèse, LATTES et CAVAZUTTI [20] citent le fait suivant : il serait possible, à l'aide d'un grand excès d'hématies A_2, d'absorber toutes les agglutinines α et α_1 d'un sérum du groupe B. En faveur de cette idée, FRIEDENREICH [21] démontre que l'on

peut obtenir le même résultat en absorbant les agglutinines d'un sérum du groupe B à l'aide d'un petit volume d'hématies A_1, ou d'un plus grand volume d'hématies A_2. Il semble pourtant que l'hypothèse d'une différence qualitative entre sous-groupes A_1 et A_2 ait prévalu. WIENER ([22]) fait mention, à ce propos, d'expériences effectuées avec des sérums humains du groupe A. Il cite notamment, comme exemple, le travail de OLBRICH et WALTHER ([23]) portant sur 217 sérums humains B titrés à l'aide d'hématies A_1, A_1B, A_2, A_2B. Pour déterminer le titre d'un sérum en agglutinine, la méthode habituelle consiste à la diluer progressivement (2 fois, 2 × 2 fois, etc.) jusqu'au point où, mis en présence d'une quantité fixe d'hématies, le sérum ne donne plus d'agglutination visible au microscope. Le « titre » du sérum est mesuré par le chiffre de cette dilution finale (32, 64, 128, 256, etc., suivant les cas). Voyons les résultats obtenus par OLBRICH et WALTHER dans la détermination du titre en agglutinine de cinq sérums, respectivement avec les hématies A_1 et A_2.

N° des sérums	1	2	3	4	5
Groupe des hématies	Titre des sérums				
A_1	64	256	32	64	64
A_2	8	16	16	32	8

Le fait que les rapports des titres de ces différents sérums déterminés au moyen d'hématies A_1 et A_2 diffèrent notablement $\frac{64}{8}, \frac{256}{16}, \frac{32}{16}, \frac{64}{32}, \frac{64}{8}$, est rapporté par WIENER ([22]) comme une preuve de la nature qualitative de la différence entre agglutinogènes A_1 et A_2. Or, si l'on rapproche de ces résultats le schéma de FRIEDENREICH indiquant le mode d'action des agglutinines α, schéma qui est admis par tous les sérologistes, il semble que même si la différence entre agglutinogènes A_1 et A_2 est quantitative (c'est-à-dire si les hématies A_1 renferment une plus grande quantité de groupes agglutinogènes A que les hématies A_2) étant donné que les proportions des deux agglutinines α et α_1 sont variables suivant les sérums, les rapports des titres de différents sérums déterminés à l'aide d'hématies A_1 et A_2 peuvent être variables. En résumé, les résultats précédents ne nous paraissent pas avoir résolu le problème de la nature de la différence entre sous-groupes A_1 et A_2.

C'est pourquoi je reprendrai la question dans son ensemble tenant compte seulement du fait certain qu'il y a deux sous-groupes principaux : A_1 et A_2.

J'étudierai d'abord l'application de la méthode quantitative de S. FILITTI-WURMSER, Y. JACQUOT-ARMAND, et R. WURMSER à l'agglutinogène A. Je montrerai que la fixation des agglutinines α aux agglutinogènes A est une réaction réversible dont l'équilibre peut être déplacé par une variation de température et par une dilution à température constante. Puis je vérifierai le mode d'action des agglutinines α d'un même sérum sur les agglutinogènes A_1 et A_2. Je déterminerai ensuite la nature de la différence entre ces agglutinogènes. Sachant alors comment ces différents facteurs réagissent entre eux, il sera possible d'obtenir les grandeurs énergétiques caractéristiques de l'équilibre de fixation

1° de l'agglutinine α à l'agglutinogène A_1 ;
2° de l'agglutinine α_1 à l'agglutinogène A_1 ;
3° de l'agglutinine α à l'agglutinogène A_2.

I

DESCRIPTION DE LA MÉTHODE EXPÉRIMENTALE UTILISÉE

Le matériel biologique dont j'ai pu disposer provient du Centre National de Transfusion Sanguine.

a) *Sérum* ([6]). Il est obtenu à partir du sang de donneurs B prélevé stérilement et mis à coaguler à 2° C. Huit heures après le prélèvement, le caillot étant formé, le sérum est centrifugé stérilement à 2° C et, à l'aide d'une pipette PASTEUR, réparti stérilement en ampoules scellées. Il est conservé gelé à — 20° C ; au moment de son emploi, il est dégelé et chauffé pendant 50 minutes au bain-marie à 56°. Cette dernière opération a pour objet de détruire le complément ([24], [25]), constituant thermolabile existant dans le sérum en quantités variables suivant les individus et qui est un inhibiteur de l'isohémagglutination ([10]).

b) *Hématies.* Les hématies proviennent du sang de donneurs A recueilli stérilement dans un flacon contenant la solution anti-coagulante de WURMSER ([26]) :

Soude	1 g
Acide citrique	3 g
Eau	100 g
Solution de NaCl 8 p. 1.000	100 g

on ajoute trois volumes de sang à deux volumes de la solution de WURMSER.

Le sang est conservé à 2° et utilisé pendant cinq jours. Au moment de l'expérience, on prélève le volume de sang nécessaire avec une seringue dont l'aiguille stérile traverse le bouchon du flacon contenant le sang. Les hématies sont débarrassées du plasma par centrifugation, lavées deux fois avec une solution saline contenant 8 g de NaCl par litre et

ramenées au volume initial de sang prélevé, avec une solution tampon de pH 7,3 et contenant pour 1 litre :

$$(1)\left\{\begin{array}{lr} NaCl \ldots\ldots & 8\ g \\ Na_2H\ PO_4(12\ H_2O) \ldots & 20,28\ g \\ KH_2PO_4 \ldots\ldots & 1,35\ g \end{array}\right.$$

Cette solution tampon est utilisée pour effectuer les diverses dilutions (de sérum et d'hématies) nécessaires à l'étude expérimentale.

c) *Conditions de l'agglutination.* On effectue les mélanges (sérum + suspension d'hématies) dans de petites ampoules que l'on scelle et maintient à température constante. Puis on les agite mécaniquement afin que le mélange reste toujours en suspension homogène. On évite une agitation trop brutale qui entraînerait l'hémolyse des hématies. On utilise pour cela des agitateurs à vitesse réglable portant un plateau horizontal où sont logées les ampoules. Ces agitateurs sont placés dans des étuves ou dans une chambre froide à 4° C selon la température à laquelle on veut étudier la réaction. Nous avons choisi comme températures d'expérience 37° C, 25° C et 4° C, dont les intervalles permettent une expérimentation suffisante. Toutes les centrifugations nécessaires sont effectuées dans des centrifugeuses du type SERVAL, à une vitesse de 6.000 tours-minute, pendant 15 min. Ces centrifugeuses sont placées dans des étuves ou dans une chambre froide, de manière à avoir toujours une température bien déterminée.

1. Dosage de l'agglutinogène.

Nous pouvons admettre que chaque hématie porte, en moyenne, *m* groupes agglutinogènes. En déterminant le nombre d'hématies contenu dans le milieu réactionnel, on aura une mesure directe, au facteur *m* près, de l'agglutinogène intervenant dans la réaction.

A chaque ampoule où l'on effectue le mélange (V cm³ de sérum + *v* cm³ de suspension d'hématies) sur lequel on observera l'agglutination, correspond un tube témoin contenant *v* cm³ de la même suspension d'hématies auxquelles on ajoute V cm³ de solution tampon. Il n'y a pas d'agglutination dans ce tube. Pour chaque expérience, il y a deux tubes témoins et deux ampoules où l'on observera l'agglutination. On effectue, sur chaque tube témoin, une prise à l'aide d'une pipette hématimétrique, permettant de diluer 100 fois une suspension d'hématies, cela afin de pouvoir faire une numération globulaire. On dépose un échantillon de la suspension diluée obtenue sur un hématimètre double de Max LÉVY constitué par deux réseaux de 25 carrés permettant de compter, au microscope, le nombre d'hématies se trouvant à l'intérieur de ces carrés. Le volume de cellule ayant pour base un carré est connu : 1/250 mm³. A partir du nombre moyen par carré, on obtient le nombre N_t d'hématies par mm³ de suspension. On exprimera toutes les valeurs de concentrations d'agglutinogène par ce nombre N_t. Pour connaître le nombre réel de groupes agglutinogènes, il suffira de multiplier N_t par le facteur *m*.

2. Taux d'agglutination.

Le taux d'agglutination τ est le rapport entre le nombre d'hématies agglutinées par mm³ soit N_a et le nombre total d'hématies par mm³ N_t. Le mélange témoin permet de déterminer N_t. Pour déterminer N_a, on procède, sur des prises effectuées dans les ampoules contenant le mélange (sérum + suspension d'hématies) à une numération des hématies restées libres après agglutination. Soit N_l ce nombre par mm³. Le nombre d'hématies agglutinées N_a est la différence entre le nombre total d'hématies et le nombre d'hématies libres soit $N_t - N_l$. La prise est toujours effectuée à l'aide d'une pipette hématimétrique en prenant simplement la précaution de procéder à la dilution avec la solution tampon (1) portée à la même température que celle où a eu lieu l'agglutination.

La méthode étant statistique, on conçoit que pour diminuer l'erreur sur le dosage de l'agglutinogène, il faut compter un nombre d'hématies aussi grand que possible. Soit n_t le nombre moyen d'hématies par carré d'hématimètre et n_l le nombre moyen par carré d'hématimètre de celles de ces hématies restées libres après l'agglutination. L'erreur type sur le taux d'agglutination a été calculée par S. FILITTI-WURMSER et Y. JACQUOT-ARMAND ([6]) à partir des erreurs réelles e_t et e_l sur les nombres moyens n_t et n_l, en déterminant la variance, le taux d'agglutination τ étant :

$$\tau = \frac{N_a}{N_t} = \frac{N_t - N_l}{N_t}$$

La formule donnant l'erreur s'attachant à cette détermination est :

$$\tau = 1 - \frac{n_l}{n_t} \pm \left[\frac{n_l}{n_t}\left(\frac{e_l}{n_l} + \frac{e_t}{n_t}\right)\right]$$

Le terme entre crochets est l'erreur type σ sur le taux d'agglutination. Plus la valeur du taux d'agglutination est élevée, plus faible est l'erreur de détermination. Il faut donc, suivant les cas, augmenter le nombre des échantillons jusqu'à avoir la précision désirée. En fait, les taux compris entre 0,48 et 0,28 sont les plus utiles expérimentalement car nous verrons que c'est dans cette zone que s'effectue le dosage de l'agglutinine contenue dans un sérum.

3. Dosage de l'agglutinine.

Nous avons vu ([6]) qu'il était possible de connaître la quantité d'agglutinine contenue dans un sérum

en utilisant le phénomène d'agglutination. En effet, à une température donnée, une quantité déterminée d'agglutinine est capable de provoquer l'agglutination d'un nombre maximum déterminé d'hématies. Nous verrons qu'il est possible de prendre ce nombre maximum comme mesure relative de la concentration de l'agglutinine. Mais il nous faut d'abord préciser les conditions de l'agglutination, et avant tout les temps nécessaires pour arriver à l'équilibre.

a) *Durée de la mise en équilibre.*

Les mélanges de sérum et de suspension d'hématies sont effectués dans des ampoules que l'on scelle et maintient à température constante (soit dans une étuve soit dans une chambre froide) pendant 15 min. pour permettre au mélange de se mettre en équilibre thermique avec l'enceinte où il est placé. Puis on agite ces ampoules, doucement, dans les agitateurs situés à l'intérieur d'étuves ou de chambre froide. Toutes ces précautions permettent le contrôle de la température de réaction. L'agitation a pour but d'atteindre plus vite le point final de l'agglutination, de séparer de l'agglutinat les hématies qui y sont simplement enrobées et de maintenir toujours le mélange en suspension homogène. On détermine la durée nécessaire d'agitation en suivant la marche de l'agglutination pour chaque température d'expérimentation. Nous avons ainsi déterminé ces durées nécessaires d'agitation respectivement à 37°, 25° et 4° ; ce sont 5 minutes à 37°, 20 minutes à 25° et 40 minutes à 4° (voir tableau I).

TABLEAU I

0,4 cm³ d'une suspension de 150.000 hématies A par mm³ et 0,4 cm³ de sérum B sont mis dans une série de huit tubes, et maintenus 15 minutes à 37°. Ensuite, deux tubes sont agités 5 minutes ; deux tubes, 20 minutes, deux tubes 35 minutes ; et enfin les deux derniers tubes, 55 minutes. Au bout de ces divers laps de temps, on compte le nombre d'hématies restées libres par mm³ d'où l'on déduit le nombre d'hématies agglutinées par mm³. On procède de façon analogue à 25° et à 4°. A cette dernière température, la réaction étant plus lente, nous avons choisi comme durées d'agitation 15, 40, 65, 90 minutes.

37° Durée de l'agitation en minutes	5	20	35	55
Nombre d'hématies agglutinées par mm³ × 10⁻³	57	52	55	54
4° Durée de l'agitation en minutes	15	40	65	90
Nombre d'hématies agglutinées par mm³ × 10⁻³	35	66	65	66

b) *Variation du taux d'agglutination en fonction de la concentration de l'agglutinogène.*

Si l'on compare une série de mélanges contenant chacun un même volume de sérum et un même volume de suspensions d'hématies mais de concentrations croissantes, et cela à une température déterminée, on constate que le taux d'agglutination varie. Le nombre d'hématies agglutinées par un volume donné de sérum commence par augmenter, en fonction du nombre d'hématies initiales, d'une manière proportionnelle ; ensuite, il ne suit plus une loi linéaire et finit par atteindre une valeur limite. Le tableau II montre les résultats obtenus en mélangeant, à 37°, 0,3 cm³ de sérum B n° 6-6-50 et 0,3 cm³ de suspensions d'hématies A de concentrations croissantes (hématies initiales par mm³). Après l'agitation nécessaire, on a déterminé le nombre d'hématies agglutinées par mm³ et le taux d'agglutination. On voit que la valeur limite dans ce cas est 242.500.

TABLEAU II

Hématies initiales par mm³ $\times 10^{-3}$	Hématies agglutin. par mm³ $\times 10^{-3}$	Taux d'agglutination
61	53	0,87
131	68	0,52
268	93	0,35
534	144	0,26
802	252	0,31
1.486	227	0,15
1.635	270	0,16
1.681	221	0,13

On a des résultats tout à fait analogues à 4°, c'est-à-dire d'abord une proportionnalité entre le nombre d'hématies agglutinées par une quantité constante de sérum (0,3 cm³) et le nombre d'hématies initiales ; puis une valeur limite.

TABLEAU III

A 0,3 cm³ de sérum B n° 6.6.50, on ajoute 0,3 cm³ de suspension d'hématies A de concentrations croissantes. L'agglutination a lieu à 4°.

Hématies nitiales par mm³ $\times 10^{-3}$	Hématies agglutin. par mm³ $\times 10^{-3}$	Taux d'agglutination
61	60	0,99
131	125	0,95
268	197	0,73
534	302	0,60
802	412	0,51
1.486	560	0,37
1.635	531	0,32
1.681	577	0,34

Mais le phénomène de l'isohémagglutination étant exothermique, on a, pour le même sérum et pour

un même nombre d'hématies initiales, un nombre d'hématies agglutinées plus élevé. La valeur limite à 4° est donc plus élevée que la valeur limite à 37° : 556.000 au lieu de 242.500.

Le graphique ci-après (fig. 1) représente ces résultats. On a porté en abscisses les logarithmes des nombres d'hématies initiales par mm³ et en ordonnées les logarithmes des nombres d'hématies agglutinées par mm³, à 37° et 4°.

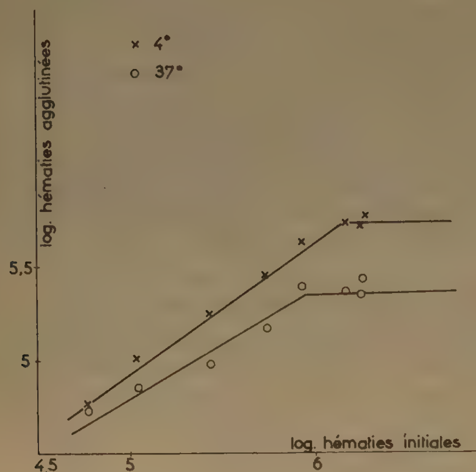


Fig. 1.

Le nombre maximum d'hématies agglutinées par un sérum donné, à une température donnée, est très sensiblement proportionnel à la concentration du sérum. On a désigné par N_4 ce nombre déterminé à 4° C.

Le tableau IV obtenu pour le sérum B, n° 22.5.51 à 4° C présente une vérification de cette proportionnalité pour les agglutinines anti-A. Il donne les valeurs trouvées pour 0,6 cm³ de sérum non dilué, dilué trois fois, quatre fois... vingt fois, auquel j'ai ajouté 0,3 cm³ d'une suspension d'hématies. La proportionnalité entre le nombre maximum N_4 et la dilution est très satisfaisante.

Tableau IV

Dilution	Nombre max. d'hématies agglutinées $N_4 \times 10^{-3}$	$N_4 \times$ dilution $\times 10^{-3}$
1 : 1	2.618	2.618
1 : 3	873	2.619
1 : 4	633	2.532
1 : 6	417	2.502
1 : 10	253	2.530
1 : 20	133	2.660
	moyenne : $N_4 \times 10^{-3}$ = 2.570 ± 60	

Nous utiliserons donc, pour exprimer la concentration relative d'un sérum en agglutinine, le nombre maximum d'hématies que ce sérum est capable d'agglutiner à 4° C. Pour connaître la concentration absolue en agglutinine, il faudrait déterminer le coefficient de proportionnalité φ du nombre maximum N_4 à la concentration molaire a :

$$N_4 = \varphi [a - (A)] \simeq \varphi a$$

(A) est la concentration d'agglutinine restée libre en solution une fois l'équilibre d'agglutination atteint. Nous avons observé, expérimentalement, que dans le cas des agglutinines étudiées, (A) était négligeable par rapport à a.

Il est possible, à l'aide de micro-dosages de l'azote combiné avec l'agglutinogène, de connaître le coefficient φ. Mais dans le présent travail, on a seulement déterminé les concentrations relatives N_4.

On a choisi pour mesurer les concentrations relatives d'un sérum le nombre maximum N_4 d'hématies que ce sérum est capable d'agglutiner à 4°, parce que, la réaction étant exothermique, on a intérêt à travailler à température aussi basse que possible, sans toutefois être trop près de la température de congélation. Enfin, il faut vérifier que, une fois l'équilibre atteint à 4°, la quantité d'agglutinine restée libre est négligeable. C'est le cas pour les agglutinines α des sérums B étudiés car, l'étude thermodynamique le montrera, ces agglutinines ont une grande affinité pour les agglutinogènes A.

En résumé, pour doser l'agglutinine contenue dans une solution, que cette solution soit un sérum provenant d'un donneur ou bien le liquide surnageant après une agglutination préliminaire ou après d'autres opérations, on détermine le nombre maximum d'hématies que cette solution peut agglutiner à 4°. On ramènera, par calcul, toutes les déterminations au rapport 1,5 de dilution :

$$\frac{\text{volume de sérum}}{\text{volume de suspension d'hématies}} = \frac{0{,}6 \text{ cm}^3}{0{,}3 \text{ cm}^3}$$

Dans un volume total de 0,9 cm³, il y a 0,6 cm³ de sérum qui est donc dilué 1,5 fois. Toutes les concentrations relatives en agglutinine sont ramenées à cette dilution.

c) *Technique de détermination de la concentration relative de l'agglutinine d'une solution.*

Cette détermination est simplifiée par le fait que le nombre d'hématies agglutinées par une solution en présence de quantités croissantes d'hématies correspond à N_4 quand les valeurs du taux d'agglu-

tination sont $\leq$ 0,37 dans le cas des agglutinines α (sérums B) et des agglutinogènes A (hématies A_1 et A_2) étudiés. Le mode opératoire est le suivant :

Nous avons la possibilité de faire varier la concentration d'agglutinogène entre certaines limites : admettons que l'on dispose d'une suspension contenant 6×10^6 hématies par mm³, et désignons-la par suspension 200 %. On pourra, par dilution, l'amener à des concentrations allant jusqu'à 1 %. Nous disposons ainsi de suspensions d'hématies dont la concentration peut varier de 1 % à 200 %.

Nous ferons donc une première détermination approximative : à 0,6 cm³ de sérum, on ajoute 0,3 cm³ d'hématies 100 % et on observe l'agglutination à 4°.

1. Si le taux d'agglutination obtenu est inférieur à 0,37, alors le nombre d'hématies agglutinées de cette manière est bien le N_4. Il suffira de le préciser par d'autres expériences où l'on fera choix d'une suspension d'hématies telle que l'on ait un taux d'agglutination de 0,30 environ. On évite les taux d'agglutination plus faibles où l'erreur est plus grande.

2. Si le taux d'agglutination obtenu est supérieur à 0,37, on dilue le sérum jusqu'à obtenir ce taux avec une suspension d'hématies 100 % et on précisera le titre comme précédemment.

Un *exemple numérique* rend plus explicite le mode opératoire. Une suspension d'hématies 100 % dans les conditions indiquées (0,6 cm³ de solution tampon + 0,3 cm³ de suspension d'hématies) contient environ 1.000.000 d'hématies par mm³. C'est cette suspension dite « témoin » qui permettra de connaître exactement le nombre N_t de la totalité des hématies présentes dans les mélanges.

1. Ayant mis en présence 0,6 cm³ d'une solution d'agglutinine et 0,3 cm³ d'une suspension d'hématies 100 %, on obtient à 4° une agglutination de 0,15, soit 150.000 hématies agglutinées par mm³. Le N_4 est alors environ 150.000. Pour le préciser, on fait une nouvelle prise de la solution d'agglutinine (0,6 cm³) et on la met en présence de suspensions d'hématies (0,3 cm³) 40 %, 50 % et 60 %, puis on observe l'agglutination à 4°. Les résultats sont les suivants :

Témoin en %	Hématies totales $\times 10^{-3}$	Hématies agglut. $\times 10^{-3}$	τ
40	424	140	0,33
50	567	170	0,30
60	610	170	0,28

Le N_4 est 160.000

2. Si, ayant observé l'agglutination à 4° de 0,6 cm³ de sérum et 0,3 cm³ d'hématies 100 % on trouve un taux d'agglutination de 0,72 soit 720.000 hématies agglutinées par mm³, c'est que la concentration relative en agglutinine du sérum est plus élevée que 720.000. On pratique alors des dilutions. Par exemple ayant observé l'agglutination à 4° de 0,6 cm³ de $\frac{\text{sérum}}{10}$ (sérum dilué dix fois avec la solution tampon) et 0,3 cm³ de suspension d'hématies 100 %, on trouve un taux d'agglutination de 0,25 et 250.000 hématies agglutinées par mm³. C'est dire que le N_4 du sérum est environ 2.500.000. Pour le préciser, on peut faire les deux séries d'expériences suivantes :

a) agglutination à 4° de 0,6 cm³ $\frac{\text{sérum}}{10}$ + 0,3 cm³ d'hématies 70 %, 90 % ; les résultats sont les suivants :

Témoin en %	Hématies init. $\times 10^{-3}$	Hématies aggl. $\times 10^{-3}$	τ	$N_4 \times 10^{-3}$
70	775	240	0,31	2.400
90	915	265	0 29	2.650

b) agglutination à 4° de 0,3 cm³ $\frac{\text{sérum}}{3}$ + 0,3 cm³ hématies 120 %, 140 %. Pour obtenir le titre N_4 ainsi qu'il a été défini, à partir du nombre d'hématies agglutinées N_a observé dans ces expériences, il faut simplement tenir compte des dilutions (ce qui est possible puisque le nombre maximum d'hématies agglutinées est proportionnel à la dilution ainsi qu'il a été montré précédemment : tableau IV). Ici :

$$N_4 = N_a \times 3 \times \frac{2}{1,5} = N_a \times 4$$

Les résultats sont les suivants :

Témoin en %	Hématies init. $\times 10^{-3}$	Hématies aggl. $\times 10^{-3}$	τ	$N_4 \times 10^{-3}$
120	1.930	675	0,35	2.700
140	2.160	625	0,29	2.500

Dans ce cas, le N_4 du sérum est :

$$N_4 = \frac{2.400.000 + 2.650.000 + 2.700.000 + 2.500.000}{4}$$

$$\# \; 2.500.000$$

On voit ainsi comment on peut, dans tous les cas, doser l'agglutinine contenue dans une solution en

déterminant le nombre maximum d'hématies que cette solution peut agglutiner à 4°. On peut préciser la valeur de ce nombre N_4 en faisant varier ou bien la dilution de l'agglutinine ou bien la dilution de l'agglutinogène ou encore ces deux dilutions à la fois.

4. Différenciation des sous-groupes A_1 et A_2.

Ayant à notre disposition des hématies de donneurs du groupe A, il faut déterminer à quel sous-groupe ils appartiennent. La fréquence des individus A_1 (75 à 80 % de tout le groupe A) est d'ailleurs plus élevée que celle des individus A_2 (20 à 25 %). Une technique simple consiste à utiliser un sérum B dont on a absorbé au moyen d'hématies A_2 l'agglutinine α. Il ne reste, dans ce sérum, que l'agglutinine α_1 qui provoque l'agglutination des hématies A_1 et n'agit pas sur les hématies A_2. Si l'on ne dispose pas de sérum B absorbé on peut, plus simplement encore, utiliser un sérum B contenant à la fois les deux agglutinines α et α_1. Un tel sérum donnera de fortes agglutinations avec les hématies A_1 et des agglutinations plus faibles avec les hématies A_2, pour une même concentration d'hématies A. C'est ce dernier procédé que nous avons choisi. A 0,4 cm³ de sérum B (n° 22.5.51) ajoutons 0,2 cm³ d'une suspension à 5 % d'hématies A et effectuons l'agglutination à 25°. Si les hématies appartiennent au sous-groupe A_1, l'agglutination sera « complète ». Il n'y a pas d'hématies libres visibles à l'œil nu, mais un agglutinat très dense, qui tombe au fond de l'ampoule, tandis qu'il surnage un liquide parfaitement clair. Si les hématies appartiennent au sous-groupe A_2, l'agglutination est « visuelle », c'est-à-dire visible à l'œil nu. Mais elle est faite de petits amas et le mélange reste en suspension.

Si l'on observe les deux agglutinations au microscope, la différence est très nette et il n'y a aucune confusion possible.

Enfin, si l'on mesure les taux d'agglutination obtenus avec les deux sous-groupes, on constate qu'ils sont toujours supérieurs à 0,97 pour les hématies A_1, et ne dépassent jamais 0,85 pour les hématies A_2. Or, dans cette zone, la précision sur le taux d'agglutination dans les conditions où nous opérons atteint 1 %. C'est dire que là encore, la différence entre les deux sous-groupes est extrêmement nette. Le tableau V indique les résultats obtenus avec quelques échantillons d'hématies A agglutinées à 25° par le sérum B n° 22.5.51 dans les conditions précisées ci-dessus.

En résumé, l'observation à l'œil nu, au microscope et la méthode du numération, effectuées sur une agglutination à 25° d'une suspension à 5 % d'hématies A (0,2 cm³) mise en présence de sérum B (0,4 cm³) permettent très rapidement de différencier les hématies A_1 des hématies A_2.

TABLEAU V

Hématies initiales par mm³ $\times 10^{-3}$	Hématies A_1 agglutinées par mm³ $\times 10^{-3}$	τ	Hématies A_2 agglutinées par mm³ $\times 10^{-3}$	τ
34			28	0,82
43	42,6	0,99		
47	46,3	0,98		
48			36	0,75
63	62,5	0,99		

II

L'AGGLUTINATION DES HÉMATIES A EST UNE RÉACTION D'ÉQUILIBRE

Nous savons que l'isohémagglutination est une réaction exothermique car le taux d'agglutination augmente (toutes choses égales d'ailleurs) lorsque la température diminue. Nous avons montré aussi qu'à une température déterminée, lorsque l'on met en présence agglutinogène et agglutinine, leur combinaison est caractérisée par une certaine limite, atteinte plus ou moins rapidement selon la température. S'il y a excès d'agglutinine par rapport à l'agglutinogène, il y a forte agglutination. Il reste de l'agglutinine libre en solution : tout le pouvoir agglutinant n'est pas mis en évidence. C'est la partie de la courbe de la figure (1) qui précède le palier. S'il y a excès d'agglutinogène par rapport à l'agglutinine, on peut alors mesurer tout le pouvoir agglutinant : c'est la zone de dosage de l'agglutinine. Pour pouvoir affirmer qu'il y a un équilibre entre agglutinat, hématies libres et isoagglutinine, il nous faut étudier sa réversibilité. Si l'on représente par G un groupe agglutinogène porté par les hématies, A une molécule d'agglutinine et GA le produit résultant de leur combinaison qui s'accompagne de l'agglutination des hématies, il faut pouvoir écrire la relation suivante :



$$G + A \leftrightarrows GA$$

Or, nous avons vu qu'un excès d'agglutinogène ou d'agglutinine déplace l'isohémagglutination comme cela aurait lieu pour un équilibre ordinaire. Il nous faut montrer maintenant la réversibilité de l'agglutination avec la température, avec la dilution à température constante, et prouver enfin que la dissociation de l'agglutinat (sous l'influence d'un facteur

quelconque : la température par exemple) redonne les produits initiaux, à savoir de l'agglutinine A et de l'agglutinogène G.

1. Déplacement de l'équilibre avec la température.

Pour chercher si le taux d'agglutination diminue réversiblement quand on élève la température d'un mélange (sérum + suspension d'hématies), ainsi que cela doit avoir lieu dans le cas d'une réaction exothermique, nous avons opéré de la manière suivante :

0,4 cm³ d'une suspension d'hématies A et 0,4 cm³ de sérum B sont versés dans une série de six petites ampoules. Les ampoules n° 1, 2, 3 et 4 sont maintenues 15 minutes à 4° et agitées ensuite 2 heures à 4° (on adopte toujours des temps d'agitation nettement supérieurs à ceux réellement nécessaires, pour avoir une marge de sécurité). Les ampoules n° 5 et 6 sont maintenues 15 minutes à 37° et agitées ensuite 30 minutes à 37°. Enfin, les ampoules 3 et 4 sont portées à 37° et agitées ensuite 30 minutes à 37°.

Les ampoules 1 et 2 servent à connaître le taux d'agglutination à 4°. On voit, d'après le tableau VI, que le taux d'agglutination dans les ampoules 3 et 4, une fois agitées à 37°, diminue pour atteindre le taux d'agglutination des ampoules 5 et 6. Ces résultats montrent le déplacement réversible de l'équilibre avec la température. La réversibilité du processus d'isohémagglutination est mise en évidence ici, par la libération d'hématies. Nous verrons plus loin qu'il y a en même temps libération d'agglutinine.

TABLEAU VI

N° des ampoules	1 et 2	3 et 4	5 et 6
Température d'agglutination	4°	4° puis 37°	37°
Hématies initiales $\times 10^{-3}$	1.316	1.316	1.316
Hématies agglutinées $\times 10^{-3}$	868	868 puis 525	520
Taux d'agglutination	0,66	0,66 puis 0,39	0,39

Le taux d'agglutination diminue réversiblement de 0,66 à 0,39 quand on élève la température d'agglutination de 4° à 37°.

2. Réversibilité après dilution à température constante.

Il faut chercher à présent si, à une température déterminée lorsque l'on change le volume, l'équilibre est déplacé de manière réversible. Si (G) et (A) changent, le déplacement de l'équilibre :



$$G + A \rightleftarrows GA$$

est-il réversible ?

Pour cela, nous allons effectuer une série d'expériences à 37° et mesurer le taux d'agglutination, à cette température, de différents mélanges.

a) On effectue l'agglutination d'une certaine quantité d'hématies et de sérum, le volume total du mélange étant *v*.

b) On effectue l'agglutination de la même quantité d'hématies et de sérum, auxquels on ajoute une certaine quantité de la solution tampon ; le volume total du mélange est V.

c) On effectue d'abord l'agglutination de la même quantité d'hématies et de sérum, le volume total étant *v*. Une fois l'agglutination réalisée, on ajoute, au mélange, de la solution tampon de manière à obtenir V comme volume total et on agite à nouveau le temps nécessaire à l'obtention du nouvel état d'équilibre.

La marche d'une expérience sera la suivante : 0,4 cm³ d'une suspension d'hématies A et 0,4 cm³ de sérum B sont versés dans une série de sept ampoules. Les ampoules 1 et 2 correspondent au volume *v*, les ampoules 3 et 4 au volume V ; dans les ampoules 5, 6 et 7 l'agglutination est d'abord effectuée dans le volume *v*, et par dilution, le volume est ensuite ramené à V. Dans les ampoules n° 3 et 4, on ajoute 2,4 cm³ de solution tampon. Ces sept ampoules sont maintenues 15 minutes à 37° et agitées 30 minutes à 37°. On ajoute alors 2,4 cm³ de solution tampon maintenue à 37° aux ampoules n° 6 et 7 et on agite à nouveau 30 minutes à 37° les ampoules 5, 6 et 7. Les résultats figurent dans le tableau VII.

TABLEAU VII

N° des ampoules	1	2	3	4	5	6	7
Hématies libres par mm³ $\times 10^{-3}$	114	100	62	56	93	48	56
Taux d'agglutination	0,71	0,75	0,38	0,44	0,76	0,52	0,44
Volume total	*v*		V		*v*	*v* → V	

On voit que le taux d'agglutination dans l'ampoule n° 5 est resté constant malgré l'agitation et qu'il a baissé dans les ampoules 6 et 7 jusqu'à atteindre la valeur observée dans les ampoules 3 et 4.

La réversibilité du processus d'isohémagglutination est, comme précédemment, mise en évidence par la

libération d'hématies, c'est-à-dire de groupes agglutinogènes. Nous allons montrer maintenant que la dissociation d'un agglutinat s'accompagne en même temps d'une libération d'agglutinine en solution.

3. Elution d'agglutinine et réversibilité.

Landsteiner et Miller [27] ont déjà montré qu'en reprenant un agglutinat obtenu à température ambiante dans une solution saline et en portant le mélange à 56°, il y a mise en liberté d'agglutinine, et l'on obtient ainsi des solutions purifiées de l'agglutinine.

Des expériences analogues nous ont permis d'établir avec sécurité la réversibilité de l'équilibre entre agglutinogène G et agglutinine A :



Si l'on déplace cet équilibre dans le sens correspondant à une dissociation de l'agglutinat, soit par l'effet de la température, soit par l'effet de la dilution, soit par une combinaison de ces deux facteurs, on a pu mettre en évidence une mise en liberté d'hématies. Montrons que, parallèlement, il y a une mise en liberté d'agglutinine.

Dans ce but, nous avons effectué l'expérience suivante : 2 cm³ de sérum B sont mis en présence de 1 cm³ d'hématies A_2 de concentration 100 %. On effectue l'agglutination à 4°, on centrifuge l'agglutinat que l'on remet en suspension dans 3 cm³ de solution tampon portée à 56°. On agite le mélange pendant 15 minutes à 56°, on centrifuge : le liquide surnageant est une solution d'agglutinine α, ou encore une élution. On titre la concentration de l'agglutinine se trouvant dans l'élution, toujours en déterminant le nombre maximum d'hématies agglutinées à 4°. Ainsi, pour un nombre d'hématies initiales A_2 de 1.190.000 par mm³, nous avons observé, en mettant en présence, à 4°, 2 cm³ de sérum B n° 24.4.52 et 1 cm³ de cette suspension d'hématies A_2, un taux d'agglutination de 0,87. Après avoir déplacé l'équilibre à 56°, nous avons obtenu une élution d'agglutinine α dont le titre, déterminé à l'aide d'hématies A_2 était N_4 = 1.612.000.

Il est donc bien établi que l'isohémagglutination des hématies A est une réaction d'équilibre, réversible, exothermique.

III

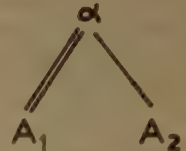
MODE D'ACTION DES AGGLUTININES α

Etant donné les nombreuses incertitudes qui subsistent sur la nature de la différence entre les sous-groupes A_1 et A_2, il était utile d'étudier à l'aide de la méthode quantitative précédemment décrite le mode d'action des agglutinines α sur les agglutinogènes A.

Si l'on prend un sérum B au hasard et le met en présence d'hématies A_1 puis d'hématies A_2, l'agglutination est beaucoup plus forte dans le cas des hématies A_1 que dans le cas des hématies A_2. Cette particularité nous sert d'ailleurs à différencier les sous-groupes A_1 et A_2 (voir plus haut). Trois hypothèses sont possibles pour expliquer ces faits. Nous les envisagerons successivement.

Première hypothèse.

Il n'y a qu'une seule agglutinine α par sérum B, mais elle a des affinités différentes selon les agglutinogènes A_1 et A_2, d'où les différences d'agglutination observées. On peut représenter cette hypothèse par le schéma ci-contre.



Or l'ensemble des expériences suivantes permet de rejeter cette hypothèse.

J'ai dosé un sérum B (n° 6.6.50) respectivement avec des hématies A_1 et avec des hématies A_2. J'ai trouvé :

$$\left.\begin{array}{l} (N_4)_1 \text{ (vis-à-vis d'hématies } A_1) = 2.481.000 \\ (N_4)_2 \text{ (vis-à-vis d'hématies } A_2) = 1.643.000 \end{array}\right\} \quad (1)$$

Si l'on désigne par (α) la concentration du sérum en agglutinine, on a montré que le nombre maximum est proportionnel à la concentration. On pourrait penser ici que le coefficient de proportionnalité est différent suivant l'agglutinogène réagissant et représenter cette première hypothèse par les équations :

$$(N_4)_1 = \varphi_1 (\alpha)$$
$$(N_4)_2 = \varphi_2 (\alpha)$$

Absorbons alors cette agglutinine supposée unique au moyen d'hématies A_2 de la façon suivante :

2 cm³ de sérum sont mis en présence de 1 cm³ d'une suspension concentrée d'hématies A_2. Après agglutination à 4°, le mélange est centrifugé à 4° : le liquide surnageant est un sérum absorbé (c'est-à-dire privé d'agglutinine). J'ai dosé à nouveau ce sérum absorbé avec des hématies A_1 et des hématies A_2 et j'ai trouvé :

$$\left.\begin{array}{l} (N_4)_1 \text{ (vis-à-vis d'hématies } A_1) = 843.000 \\ (N_4)_2 \text{ (vis-à-vis d'hématies } A_2) = 45.000 \end{array}\right\} \quad (2)$$

Or, s'il n'y a qu'une seule agglutinine dans les sérums B, l'absorption effectuée ne peut avoir pour résultat que de diminuer sa concentration. Mais, quelle que soit cette concentration, on doit avoir :

$$\frac{(N_4)_1}{(N_4)_2} = \frac{\varphi_1}{\varphi_2} = \text{constante}$$

Dans le cas du sérum initial, nous voyons, d'après (1), que :

$$\frac{(N_4)_1}{(N_4)_2} = \frac{2.481.000}{1.643.000} \# 1{,}5$$

Dans le cas du sérum absorbé, d'après (2) :

$$\frac{(N_4)_1}{(N_4)_2} = \frac{843.000}{45.000} \# 18$$

Ces différences (1,5 et 18) sont suffisantes pour permettre de rejeter la première hypothèse.

Des expériences effectuées à l'aide d'autres échantillons de sérums B confirment ces résultats.

Deuxième hypothèse.

On peut supposer qu'il y a deux agglutinines par sérum B, l'une n'agissant que sur les hématies A_1, l'autre n'agissant que sur les hématies A_2. Nous schématiserons cette hypothèse de la manière suivante :



Dans ce cas, en gardant les notations précédentes, c'est-à-dire :

$(N_4)_1$: concentration relative vis-à-vis d'hématies A_1 ;
$(N_4)_2$: concentration relative vis-à-vis d'hématies A_2 ;
(α_1) : concentration du sérum en agglutinine α_1 ;
(α_2) : concentration du sérum en agglutinine α_2.

nous aurons :

$$(N_4)_1 = \varphi_1 (\alpha_1)$$
$$(N_4)_2 = \varphi_2 (\alpha_2)$$

Mais les expériences (1) et (2) ne sont pas compatibles avec cette hypothèse. En effet, l'absorption à l'aide d'hématies A_2 doit éliminer presque totalement l'agglutinine α_2 (ce qui semble avoir lieu puisque $(N_4)_2$ passe de 1.643.000 à 45.000), mais doit laisser intacte l'agglutinine α_1, ce qui n'est pas (puisque $(N_4)_1$ passe de 2.481.000 à 843.000).

Nous avons, de plus, effectué une troisième série d'expériences pour pouvoir rejeter définitivement ces deux premières hypothèses. Elle consiste à faire une absorption du sérum B au moyen d'hématies A_1 (au lieu des hématies A_2 précédentes) et à doser à nouveau le sérum absorbé obtenu, respectivement à l'aide d'hématies A_1 et d'hématies A_2. Les résultats ont été les suivants :

$$\left.\begin{array}{l}(N_4)_1 = 91.000 \\ (N_4)_2 = 5.000\end{array}\right\} \quad (3)$$

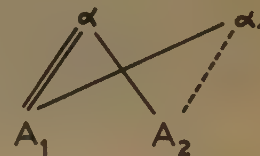
et ici :

$$\frac{(N_4)_1}{(N_4)_2} = 18$$

La comparaison de (1) et (3) est une raison supplémentaire pour rejeter la première hypothèse, car les rapports $\frac{(N_4)_1}{(N_4)_2}$, avant et après absorption, sont très différents (1,5 et 18). La deuxième hypothèse est également à rejeter d'après ces expériences (3), car les hématies A_1 devraient éliminer l'agglutinine α_1 du sérum, mais laisser intacte l'agglutinine α_2, ce qui n'a pas lieu. Donc ces deux premières hypothèses ne peuvent pas représenter le mode d'action des agglutinines α et des agglutinogènes A_1 et A_2.

Troisième hypothèse.

Elle a été proposée par LANDSTEINER et elle est très généralement admise actuellement. Chaque sérum B contient deux agglutinines, l'une anti-A ou α réagissant à la fois avec les hématies A_1 et A_2, l'autre anti-A_1 ou α_1 réagissant très nettement avec les hématies A_1 et pratiquement sans action sur les hématies A_2. On peut représenter cette hypothèse par un schéma proposé par FRIEDENREICH [16].



Voyons comment interpréter, à l'aide de cette hypothèse, les trois séries d'observations précédentes.

Le sérum initial B (n° 6.6.50) présente les caractéristiques suivantes :

$$\left.\begin{array}{l}(N_4)_1 \text{ (vis-à-vis d'hématies } A_1) = 2.481.000 \\ (N_4)_2 \text{ (vis-à-vis d'hématies } A_2) = 1.643.000\end{array}\right\} \quad (1)$$

Si (α) représente la concentration du sérum en agglutinine α et (α_1) la concentration du sérum en agglutinine α_1, on a alors, d'après ce schéma d'action :

$$(N_4)_1 = \varphi_a (\alpha) + \varphi_b (\alpha_1)$$
$$(N_4)_2 = \varphi_c (\alpha)$$

car il n'y a pas de raison d'admettre *a priori* que l'affinité de l'agglutinine α est la même pour les agglutinogènes A_1 et A_2. Donc les coefficients de proportionnalité des nombres maxima aux concentrations sont différents. (Nous verrons qu'en réalité on peut, sans erreur notable, identifier les coefficients φ_a et φ_c).

Après absorption par des hématies A_1, il ne reste pratiquement plus d'agglutinines dans le sérum,

ainsi que le montre la troisième série d'expériences (où l'on a titré le sérum n° 6.6.50 préalablement absorbé par des hématies A_1) :

$$\left.\begin{array}{l}(N_4)_1 \text{ (vis-à-vis d'hématies } A_1) = 91.000 \\ (N_4)_2 \text{ (vis-à-vis d'hématies } A_2) = 5.000\end{array}\right\} \quad (3)$$

Enfin, l'absorption à l'aide d'hématies A_2 élimine du sérum l'agglutinine α tout en laissant l'agglutinine α_1. C'est ce que montre la deuxième série d'expériences, analogue à la précédente, si ce n'est le groupe des hématies servant à l'absorption :

$$\left.\begin{array}{l}(N_4)_1 = 843.000 \\ (N_4)_2 = 45.000\end{array}\right\} \quad (2)$$

Ici :

$$(N_4)_1 \# \varphi_b(\alpha_1) = 843.000$$

Dans la série d'expériences (1) :

$$N_4 = \varphi_a(\alpha) + \varphi_b(\alpha_1) = 2.481.000$$

Or 2.481.000 — 843.000 = 1.638.000 # φ_a (α). Et l'on peut remarquer que 1.643.000 = φ_c (α). Il semble donc que l'on puisse affirmer que $\varphi_a = \varphi_c$.

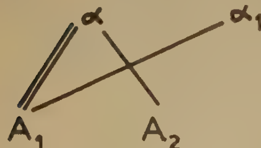
Les nombres maxima peuvent être pris comme valeur relative de la concentration, sans distinction de sous-groupes, car pour les deux agglutinogènes, lorsque l'on détermine le N_4, les affinités des agglutinines pour les agglutinogènes sont telles qu'il ne reste pas d'agglutinine libre en solution.

Nous résumerons ces résultats dans le tableau VIII.

TABLEAU VIII

N° du résum B	(α) × 10^{-3}	(α_1) × 10^{-3}	(α) + (α_1) calculé × 10^{-3}	(α) + (α_1) expérim. × 10^{-3}
6. 6.50	1.643	843	2.486	2.481
26.10.50	1.381	1.058	2.439	2.420
18. 1.51	2.480	195	2.675	2.620

Dans les sérums B, il y a deux agglutinines α et α_1 en quantités et proportions variables suivant les individus, et agissant sur les agglutinogènes A_1 et A_2 selon le schéma ci-contre :



1. la concentration relative du sérum B en agglutinine α peut donc être déterminée sur le sérum total à l'aide d'hématies A_2 ;

2. à l'aide d'hématies A_1, sur le sérum total, on détermine la somme des agglutinines (α) + (α_1) ;

3. après absorption du sérum à l'aide d'hématies A_2, on détermine à l'aide d'hématies A_1 la concentration en agglutinine α_1. L'expérience montre de façon satisfaisante que la somme des valeurs obtenues dans les première et troisième déterminations est égale à la valeur obtenue dans la deuxième détermination. Bien entendu, ces chiffres sont donnés, compte tenu des corrections de volume nécessaires.

C'est dire que la troisième hypothèse représente effectivement le mode d'action des agglutinines anti-A sur les agglutinogènes A.

IV

DIFFÉRENCE ENTRE LES AGGLUTINOGÈNES A_1 ET A_2

Un même sérum B se comporte très différemment vis-à-vis d'hématies A_1 et A_2. De nombreux auteurs ont cherché à élucider cette différence de nature entre les agglutinogènes A_1 et A_2. LANDSTEINER et WITT [17] pensent que l'agglutinogène A_1 est qualitativement différent de l'agglutinogène A_2.

LATTES et CAVAZUTTI [20], FRIEDENREICH [21] estiment que la différence entre les deux sous-groupes est de nature quantitative, c'est-à-dire que les hématies A_1 portent de plus grandes quantités d'un même agglutinogène A que les hématies A_2. Comme vérification de cette hypothèse, LATTES et CAVAZUTTI ont trouvé qu'il était possible, à l'aide d'un grand excès d'hématies A_2, d'absorber toutes les agglutinines α et α_1 d'un sérum du groupe B. Parmi toutes les observations d'autres auteurs affirmant que la différence entre les sous-groupes A_1 et A_2 est de nature quantitative, c'est la seule que nous retiendrons. Pourtant, il nous semble que les résultats précédemment acquis concernant le mode d'action des agglutinines anti-A et résumés dans le tableau VIII sont déjà en contradiction avec cette hypothèse. En effet, l'agglutination des hématies a lieu lorsque de l'agglutinine se fixe sur des groupes agglutinogènes. Nous avons montré (et cela nous sert à doser l'agglutinine) que le nombre maximum d'hématies agglutinées est proportionnel à la concentration de l'agglutinine. Si les hématies A_2 contiennent moins d'agglutinogène A que les hématies A_1, pour fixer au total une même quantité d'agglutinine α, il faudra davantage d'hématies A_2 que d'hématies A_1. Or, regardons les résultats obtenus avec le sérum B n° 18.1.51 réunis dans le tableau VIII. Ce sérum ne contient pratiquement que de l'agglutinine α. Il agglutine 2.620.000 hématies A_1 et 2.480.000 hématies A_2, c'est-à-dire environ le même nombre. Ceci est peu compatible avec l'hypothèse d'un seul agglutinogène A existant en quantités différentes dans les hématies A_1 et A_2. Nous avons toutefois essayé de voir si pour un sérum B contenant à la fois les deux agglu-

tinines α et α_1, il était possible d'absorber la totalité des agglutinines à l'aide d'un grand excès d'hématies A_2.

Nous avons utilisé pour cela le sérum B nº 6.6.60 sur lequel nous avons effectué des absorptions successives à l'aide d'hématies A_2, de la manière suivante:

V cm³ de sérum + $\frac{v}{2}$ cm³ d'hématies A_2 de concentration maximum sont agités à 4º. Lorsque l'agglutination est réalisée, le mélange est centrifugé à 4º. On obtient un liquide surnageant S_1 sur une partie aliquote duquel on titre l'agglutinine α_1 à l'aide d'hématies A_1. Un volume V_1 de ce surnageant S_1 est à nouveau mis en présence à 4º d'un volume $\frac{V_1}{2}$ d'hématies A_2. Après agglutination, le mélange est centrifugé. On obtient un liquide surnageant S_2 sur lequel on titre à nouveau l'agglutinine restante α_1 à l'aide d'hématies A_1 et on répète une dernière fois l'ensemble de ces opérations pour obtenir un surnageant S_3.

Nous avons précédemment montré qu'une absorption à l'aide d'hématies A_2 à 4º sur un sérum élimine toute l'agglutinine α. Il reste donc à voir s'il est possible d'éliminer l'agglutinine α_1 d'un sérum à l'aide d'un grand excès d'hématies A_2.

Les résultats sont réunis dans le tableau IX.

TABLEAU IX

S	Taux d'agglutination	Liquide surnageant	Agglut. rest. : (α_1) $\times 10^{-3}$ en val. rel.
Sérum	0,70	S_1	843
S_1 ...	0,80	S_2	670
S_2	0,30	S_3	568

S est la solution d'agglutinine mise en présence d'hématies A_2 à 4º. Après agglutination et centrifugation (à 4º), on obtient les liquides surnageants S_1, S_2, S_3 contenant de l'agglutinine α_1 que l'on dose à 4º à l'aide d'hématies A_1 ; les chiffres obtenus figurent dans la dernière colonne du tableau IX.

Or, nous avons calculé qu'à chaque absorption, étant donné la suspension d'hématies A_2 utilisée, la solution S était diluée 1,28 fois. Considérons les rapports des différentes valeurs de (α_1) obtenues :

$$\frac{843.000}{670.000} = 1{,}26 \quad \text{et} \quad \frac{670.000}{568.000} = 1{,}18$$

C'est dire que la diminution apparente du titre en agglutinine (α_1) du sérum ne provient que de la dilution, et non de l'absorption de cette agglutinine par les hématies A_2.

Il est donc impossible d'éliminer toutes les agglutinines α et α_1 d'un sérum à l'aide d'un grand excès d'hématies A_2. Et nous pouvons affirmer que la nature de la différence entre l'agglutinogène A_1 et l'agglutinogène A_2 est bien qualitative.

ÉVALUATION D'INTÉGRALES RELATIVES A LA STRUCTURE ÉLECTRONIQUE DE H C N

par André BASSOMPIERRE

(Laboratoire d'électronique et de Radioélectricité)

Manuscrit reçu le 2-7-54

SOMMAIRE

Nous avons évalué les intégrales nécessaires pour l'application de la méthode des champs « self-consistent » à la molécule HCN. Nous avons pris pour fonctions de base des fonctions d'onde atomiques de W. E. Duncanson et C. A. Coulson.

Ayant entrepris l'étude des fonctions d'onde électronique de la molécule HCN, en vue de calcul de couplages quadrupolaires nucléaires, nous publions ici des valeurs d'intégrales qui sont nécessaires pour résoudre ce problème. Elles pourraient aussi être utilisées pour l'étude d'autres molécules, contenant les groupements CH ou CN.

La molécule est linéaire et les distances [1] que nous avons adoptées sont $\overline{CH} = 1{,}064$ A° et $\overline{CN} = 1{,}156$ A°.

Nous employons, pour obtenir les fonctions d'onde, la méthode[2] des champs « self-consistent ». Les équations de Fock électroniques sont résolues dans un sous-espace dont les fonctions de base sont les 11 fonctions d'onde atomiques réelles suivantes : $(1s)_N$ pour l'hydrogène $(1s)_C$, $(2s)_C$, $(2p_x)_C$, $(2p_y)_C$, $(2p_z)_C$ pour le carbone et $(1s)_N$, $(2s)_N$, $(2p_x)_N$, $(2p_y)_N$, $(2p_z)_N$ pour l'azote. Nous avons adopté les fonctions de Duncanson et Coulson [3], que nous avons orthonormées pour chaque atome. L'utilisation de ces fonctions de base χ_a (*a* désignant un noyau et *i*, *j* des électrons) conduit à calculer les intégrales suivantes :

Intégrales de recouvrement : $\int \chi_a \chi_b \, dv = (\chi_a \mid \chi_b)$

Intégrales d'énergie cinétique : $\int \chi_a(-\tfrac{1}{2}\Delta) \chi_b dv = (\chi_a \mid -\tfrac{1}{2}\Delta \mid \chi_b)$

Intégrales de potentiel nucléaire : $\int \chi_a \frac{Z_c}{r_c} \chi_b \, dv$

$$= \left(\chi_a \mid \frac{Z_c}{r_c} \mid \chi_b \right)$$

Intégrales de Coulomb : $\int \chi^i_a \chi''^i_a \frac{1}{r^{ij}} \chi^j_b \chi'^j_b \, dv$

$$= [\chi_a \chi'_a \mid \chi_b \chi'_b]$$

Intégrales hybrides : $\int \chi^i_a \chi'^i_a \frac{1}{r^{ij}} \chi''^j_a \chi^j_b \, dv$

$$= [\chi_a \chi'_a \mid \chi''_a \chi_b]$$

Intégrales d'échange : $\int \chi^i_a \chi^i_b \frac{1}{r^{ij}} \chi'^j_q \chi'^j_b \, dv$

$$= [\chi_a \chi_b \mid \chi'_a \chi'_b]$$

Les intégrales tricentriques seront publiées ultérieurement.

Nous avons calculé les intégrales de recouvrement, d'énergie cinétique, de potentiel nucléaire et les intégrales de Coulomb suivant la méthode de C.C. J. Roothaan [4]. Le calcul des intégrales hybrides et des intégrales d'échange est particulièrement difficile, la molécule étant hétéronucléaire. Nous avons tenté d'employer la méthode de M. P. Barnett et C. A. Coulson [5] pour l'évaluation des intégrales hybrides. Mais il nous a semblé que les intégrations numériques, qu'elle entraîne, exigent le calcul d'un trop grand nombre de valeurs des fonctions à intégrer pour obtenir une précision dépassant celle fournie par la méthode approchée de J. F. Mulligan [6], que nous avons finalement adoptée. La valeur de cette méthode a d'ailleurs été confirmée par les travaux de R. O. Brennan et J. F. Mulligan[7], ainsi que de T. Murai et G. Araki [8]. L'approximation réalisée est particulièrement valable dans notre cas : les fonctions d'onde atomiques du carbone et de l'azote étant très voisines, on peut remplacer les intégrales hybrides exactes par d'autres correspondant à une même charge effective pour les deux atomes ; on applique ensuite un facteur correctif déduit des intégrales de recouvrement. Les intégrales nécessaires pour ce calcul sont obtenues à partir des tables de H. J. Kopineck [9], en adoptant des valeurs moyennes pour les charges effectives lorsque des fonctions $2s$ et $2p$ s'introduisent simultanément.

Nous avons appliqué une méthode analogue pour l'évaluation des intégrales d'échange carbone-azote.

Enfin les intégrales hybrides et les intégrales d'échange hydrogène-carbone sont obtenues à partir des tables de Kotani [10], avec la même simplification que ci-dessus pour les intégrales contenant simultanément $(2s)$ et $(2p)$.

Nous donnons les valeurs des intégrales en unités atomiques (unité de longueur = 0,5292 A° et unité d'énergie 27,205 *e.v.*). Les axes *oz* sont pris dans le sens de H vers N.

Une partie des intégrales qui ne figurent pas ici sont nulles par suite des règles de sélection. Les

autres peuvent se déduire par des opérations simples de symétrie, sauf quelques-unes très petites, calculées de façon approchée, qui ne sont pas publiées ici. Enfin certaines intégrales ne figurent pas non plus dans les tableaux parce qu'elles ne nous sont pas nécessaires par suite de la sécularisation de nos équations.

Pour alléger les notations, nous désignerons les fonctions d'onde $2px$, $2py$ et $2pz$ du carbone et de l'azote par π_C, π'_C, σ_C, π_N, π'_N, σ_N.

TABLE D'INTÉGRALES

Distances internucléaires :

$\overline{\text{CH}} = 1{,}064$ A° $\overline{\text{CN}} = 1{,}156$ A°

Unités :

longueur : 0,5292 A° énergie : 27,205 e.v.

Intégrales de recouvrement

$(1s_H \mid 2s_N) = 0{,}10396$
$(1s_H \mid \sigma_N) = -\ 0{,}10818$
$(1s_H \mid 1s_N) = 0{,}00715$
$(1s_H \mid 2s_C) = 0{,}56247$
$(1s_H \mid 1s_C) = 0{,}07871$
$(1s_H \mid \sigma_C) = -\ 0{,}48398$
$(1s_H \mid 1s_H) = 1$
$(1s_N \mid 1s_N) = 1$
$(1s_N \mid 2s_N) = 0$
$(2s_N \mid 2s_N) = 1$
$(\sigma_N \mid \sigma_N) = 1$
$(\pi_N \mid \pi_N) = 1$
$(1s_C \mid 1s_C) = 1$
$(1s_C \mid 2s_C) = 0$
$(2s_C \mid 2s_C) = 1$
$(\sigma_C \mid \sigma_C) = 1$
$(\pi_C \mid \pi_C) = 1$
$(1s_N \mid 2s_C) = 0{,}05718$
$(1s_C \mid 2s_N) = 0{,}05816$
$(1s_C \mid \sigma_N) = -\ 0{,}09957$
$(2s_C \mid \sigma_N) = -\ 0{,}40371$
$(2s_C \mid 2s_N) = 0{,}45758$
$(1s_N \mid \sigma_C) = 0{,}11400$
$(2s_N \mid \sigma_C) = 0{,}50543$
$(\pi_C \mid \pi_N) = 0{,}31620$
$(\sigma_C \mid \sigma_N) = -\ 0{,}28989$

Intégrales d'énergie cinétique.

$(1s_H \mid -\tfrac{1}{2}\Delta \mid \sigma_C) = -\ 0{,}26112$
$(1s_H \mid -\tfrac{1}{2}\Delta \mid 2s_C) = 0{,}13045$
$(1s_H \mid -\tfrac{1}{2}\Delta \mid 2s_N) = -\ 0{,}01255$
$(1s_H \mid -\tfrac{1}{2}\Delta \mid \sigma_N) = 0{,}00094$
$(\sigma_C \mid -\tfrac{1}{2}\Delta \mid \sigma_N) = -\ 0{,}43879$
$(\pi_C \mid -\tfrac{1}{2}\Delta \mid \pi_N) = 0{,}16675$
$(2s_C \mid -\tfrac{1}{2}\Delta \mid \sigma_N) = -\ 0{,}23070$
$(2s_N \mid -\tfrac{1}{2}\Delta \mid \sigma_C) = 0{,}26728$
$(2s_C \mid -\tfrac{1}{2}\Delta \mid 2s_N) = 0{,}10415$
$(1s_H \mid -\tfrac{1}{2}\Delta \mid 1s_H) = 0{,}50000$
$(1s_N \mid -\tfrac{1}{2}\Delta \mid 1s_N) = 22{,}31120$
$(2s_N \mid -\tfrac{1}{2}\Delta \mid 2s_N) = 2{,}31139$
$(\sigma_N \mid -\tfrac{1}{2}\Delta \mid \sigma_N) = 1{,}82405$
$(\pi_N \mid -\tfrac{1}{2}\Delta \mid \pi_N) = 1{,}82405$
$(1s_C \mid -\tfrac{1}{2}\Delta \mid 1s_C) = 16{,}18805$
$(2s_C \mid -\tfrac{1}{2}\Delta \mid 2s_C) = 1{,}60523$
$(\sigma_C \mid -\tfrac{1}{2}\Delta \mid \sigma_C) = 1{,}21680$
$(\pi_C \mid -\tfrac{1}{2}\Delta \mid \pi_C) = 1{,}21680$

Intégrales de Potentiels nucléaires.

$$\left(2s_C \left| \frac{Z_H}{r_H} \right| 2s_C\right) = 0{,}47739$$
$$\left(2s_C \left| \frac{Z_H}{r_H} \right| \sigma_C\right) = -\ 0{,}18393$$
$$\left(\sigma_C \left| \frac{Z_H}{r_H} \right| \sigma_C\right) = 0{,}56766$$
$$\left(\pi_C \left| \frac{Z_H}{r_H} \right| \pi_C\right) = 0{,}42587$$
$$\left(1s_C \left| \frac{Z_H}{r_H} \right| 1s_C\right) = 0{,}49737$$
$$\left(2s_N \left| \frac{Z_H}{r_H} \right| 2s_N\right) = 0{,}23838$$
$$\left(2s_N \left| \frac{Z_H}{r_H} \right| \sigma_N\right) = -\ 0{,}04265$$
$$\left(\sigma_N \left| \frac{Z_H}{r_H} \right| \sigma_N\right) = 0{,}24951$$
$$\left(\pi_N \left| \frac{Z_H}{r_H} \right| \pi_N\right) = 0{,}23280$$
$$\left(1s_N \left| \frac{Z_H}{r_H} \right| 1s_N\right) = 0{,}23837$$
$$\left(1s_H \left| \frac{Z_C}{r_C} \right| 1s_H\right) = 2{,}87718$$
$$\left(2s_N \left| \frac{Z_C}{r_C} \right| 2s_N\right) = 2{,}71881$$
$$\left(2s_N \left| \frac{Z_C}{r_C} \right| \sigma_N\right) = -\ 0{,}89028$$
$$\left(\sigma_N \left| \frac{Z_C}{r_C} \right| \sigma_N\right) = 3{,}11795$$
$$\left(\pi_N \left| \frac{Z_C}{r_C} \right| \pi_N\right) = 2{,}51323$$
$$\left(1s_N \left| \frac{Z_C}{r_C} \right| 1s_N\right) = 2{,}74671$$
$$\left(1s_H \left| \frac{Z_N}{r_N} \right| 1s_H\right) = 1{,}66865$$

$$\left(2s_C \left| \frac{Z_N}{r_N} \right| 2s_C\right) = 3{,}11748$$

$$\left(2s_C \left| \frac{Z_N}{r_N} \right| \sigma_C\right) = 1{,}15511$$

$$\left(\sigma_C \left| \frac{Z_N}{r_N} \right| \sigma_C\right) = 3{,}67328$$

$$\left(\pi_C \left| \frac{Z_N}{r_N} \right| \pi_C\right) = 2{,}80713$$

$$\left(1s_C \left| \frac{Z_N}{r_N} \right| 1s_C\right) = 3{,}20450$$

$$\left(1s_H \left| \frac{Z_H}{r_H} \right| 1s_H\right) = 1$$

$$\left(1s_C \left| \frac{Z_C}{r_C} \right| 1s_C\right) = 34{,}14000$$

$$\left(2s_C \left| \frac{Z_C}{r_C} \right| 2s_C\right) = 5{,}48466$$

$$\left(\sigma_C \left| \frac{Z_C}{r_C} \right| \sigma_C\right) = 4{,}68000$$

$$\left(1s_N \left| \frac{Z_N}{r_N} \right| 1s_N\right) = 46{,}76000$$

$$\left(2s_N \left| \frac{Z_N}{r_N} \right| 2s_N\right) = 7{,}65619$$

$$\left(\sigma_N \left| \frac{Z_N}{r_N} \right| \sigma_N\right) = 6{,}68500$$

$$\left(1s_H \left| \frac{Z_H}{r_H} \right| 2s_C\right) = 0{,}41677$$

$$\left(1s_H \left| \frac{Z_H}{r_H} \right| \sigma_C\right) = -\,0{,}50311$$

$$\left(1s_H \left| \frac{Z_H}{r_H} \right| 2s_N\right) = 0{,}03987$$

$$\left(1s_H \left| \frac{Z_H}{r_H} \right| \sigma_N\right) = -\,0{,}05315$$

$$\left(2s_C \left| \frac{Z_C}{r_C} \right| 2s_N\right) = 1{,}65961$$

$$\left(2s_C \left| \frac{Z_C}{r_C} \right| \sigma_N\right) = -\,1{,}83901$$

$$\left(\sigma_C \left| \frac{Z_C}{r_C} \right| \sigma_N\right) = -\,1{,}52112$$

$$\left(\pi_C \left| \frac{Z_C}{r_C} \right| \pi_N\right) = 1{,}06059$$

$$\left(\sigma_C \left| \frac{Z_C}{r_C} \right| 2s_N\right) = 1{,}71379$$

$$\left(2s_N \left| \frac{Z_N}{r_N} \right| 2s_C\right) = 2{,}13764$$

$$\left(2s_N \left| \frac{Z_N}{r_N} \right| \sigma_C\right) = 2{,}82541$$

$$\left(\sigma_N \left| \frac{Z_N}{r_N} \right| 2s_C\right) = -\,1{,}75794$$

$$\left(\sigma_N \left| \frac{Z_N}{r_N} \right| \sigma_C\right) = -\,1{,}77471$$

$$\left(2s_C \left| \frac{Z_C}{r_C} \right| 1s_H\right) = 2{,}07001$$

$$\left(\sigma_C \left| \frac{Z_C}{r_C} \right| 1s_H\right) = -\,1{,}63922$$

$$\left(2s_N \left| \frac{Z_N}{r_N} \right| 1s_H\right) = 0{,}38456$$

$$\left(\sigma_N \left| \frac{Z_N}{r_N} \right| 1s_H\right) = -\,0{,}35987$$

$$\left(\pi_N \left| \frac{Z_N}{r_N} \right| \pi_C\right) = 1{,}36240$$

Intégrales de Coulomb.

$$[1s_H\ 1s_H \mid \sigma_C\ \sigma_C] = 0{,}46454$$
$$[1s_H\ 1s_H \mid \sigma_C\ 2s_C] = -\,0{,}11920$$
$$[1s_H\ 1s_H \mid \pi_C\ \pi_C] = 0{,}40120$$
$$[1s_H\ 1s_H \mid 2s_C\ 2s_C] = 0{,}42437$$
$$[1s_H\ 1s_H \mid 1s_C\ 1s_C] = 0{,}46938$$
$$[1s_C\ 1s_C \mid 2s_N\ 2s_N] = 0{,}45253$$
$$[1s_N\ 1s_N \mid 2s_C\ 2s_C] = 0{,}44466$$
$$[2s_C\ 2s_C \mid 2s_N\ 2s_N] = 0{,}41657$$
$$[1s_C\ 1s_C \mid 2s_N\ \sigma_N] = -\,0{,}15038$$
$$[1s_N\ 1s_N \mid 2s_C\ \sigma_C] = 0{,}16700$$
$$[2s_C\ 2s_C \mid 2s_N\ \sigma_N] = -\,0{,}10293$$
$$[2s_N\ 2s_N \mid 2s_C\ \sigma_C] = 0{,}12599$$
$$[1s_C\ 1s_C \mid \sigma_N\ \sigma_N] = 0{,}51779$$
$$[1s_N\ 1s_N \mid \sigma_C\ \sigma_C] = 0{,}52274$$
$$[1s_C\ 1s_C \mid \pi_N\ \pi_N] = 0{,}41886$$
$$[1s_N\ 1s_N \mid \pi_C\ \pi_C] = 0{,}40092$$
$$[2s_C\ 2s_C \mid \sigma_N\ \sigma_N] = 0{,}44482$$
$$[2s_C\ 2s_C \mid \sigma_N\ \sigma_N] = 0{,}39873$$
$$[2s_N\ 2s_N \mid \pi_C\ \pi_C] = 0{,}40393$$
$$[2s_N\ 2s_N \mid \pi_C\ \pi_C] = 0{,}35438$$
$$[2s_C\ \sigma_C \mid 2s_N\ \sigma_N] = -\,0{,}03841$$
$$[2s_C\ \pi_C \mid 2s_N\ \pi_N] = 0{,}04678$$
$$[2s_C\ \sigma_C \mid \sigma_N\ \sigma_N] = 0{,}14223$$
$$[2s_N\ \sigma_N \mid \sigma_C\ \sigma_C] = -\,0{,}11167$$
$$[2s_C\ \sigma_C \mid \pi_N\ \pi_N] = 0{,}12799$$
$$[2s_N\ \sigma_N \mid \pi_C\ \pi_C] = -\,0{,}09488$$
$$[2s_C\ \pi_C \mid \sigma_N\ \pi_N] = -\,0{,}02126$$
$$[2s_N\ \pi_N \mid \sigma_C\ \pi_C] = 0{,}02615$$
$$[\sigma_C\ \sigma_C \mid \sigma_N\ \sigma_N] = 0{,}46405$$
$$[\sigma_C\ \sigma_C \mid \pi_N\ \pi_N] = 0{,}42201$$
$$[\sigma_N\ \sigma_N \mid \pi_C\ \pi_C] = 0{,}42658$$
$$[\pi_C\ \pi_C \mid \pi_N\ \pi_N] = 0{,}39953$$
$$[\pi_C\ \pi_C \mid \pi'_N\ \pi'_N] = 0{,}38650$$
$$[\pi_C\ \pi'_C \mid \pi_N\ \pi'_N] = 0{,}00652$$
$$[\sigma_C\ \pi_C \mid \sigma_N\ \pi_N] = -\,0{,}01087$$
$$[1s_H\ 1s_H \mid \sigma_N\ \sigma_N] = 0{,}24779$$

$[1s_H\ 1s_H \mid \sigma_N\ 2s_N] = -\ 0{,}04252$

$[1s_H\ 1s_H \mid \pi_N\ \pi_N] = 0{,}23237$

$[1s_H\ 1s_H \mid 2s_N\ 2s_N] = 0{,}21774$

$[1s_H\ 1s_H \mid 1s_N 1s_N] = 0{,}23838$

$[1s_C\ 1s_C \mid 1s_C\ 1s_C] = 3{,}55625$

$[1s_C\ 1s_C \mid 2s_C\ 2s_C] = 0{,}82320$

$[1s_C\ 1s_C \mid \pi_C\ \pi_C] = 0{,}77569$

$[1s_C\ 2s_C \mid 1s_C\ 2s_C] = 0{,}04944$

$[2s_C\ 2s_C \mid 2s_C\ 2s_C] = 0{,}58444$

$[2s_C\ 2s_C \mid \pi_C\ \pi_C] = 0{,}57044$

$[2s_C\ \pi_C \mid 2s_C\ \pi_C] = 0{,}15768$

$[1s_C\ \pi_C \mid 1s_C\ \pi_C] = 0{,}01500$

$[\pi_C\ \pi_C \mid \pi_C\ \pi_C] = 0{,}61059$

$[\pi_C\ \pi_C \mid \pi'_C\ \pi'_C] = 0{,}54478$

$[\pi_C\ \pi'_C \mid \pi_C\ \pi'_C] = 0{,}03291$

$[1s_N\ 1s_N \mid 1s_N\ 1s_N] = 4{,}17500$

$[1s_N\ 1s_N \mid 2s_N\ 2s_N] = 0{,}97785$

$[1s_N\ 1s_N \mid \pi_N\ \pi_N] = 0{,}94903$

$[1s_N\ 2s_N \mid 1s_N\ 2s_N] = 0{,}05711$

$[2s_N\ 2s_N \mid 2s_N\ 2s_N] = 0{,}69275$

$[2s_N\ 2s_N \mid \pi_N\ \pi_N] = 0{,}68970$

$[2s_N\ \pi_N \mid 2s_N\ \pi_N] = 0{,}19237$

$[\pi_N\ \pi_N \mid \pi_N'\ \pi'_N] = 0{,}66701$

$[\pi_N\ \pi_N \mid \pi_N\ \pi_N] = 0{,}74758$

$[\pi_N\ \pi'_N \mid \pi_N\ \pi'_N] = 0{,}04029$

$[1s_N\ \pi_N \mid 1s_N\ \pi_N] = 0{,}02049$

$[1s_H\ 1s_H \mid 1s_H\ 1s_H] = 0{,}12500$

Intégrales hybrides.

$[2s_C\ 2s_C \mid 2s_C\ 2s_N] = 0{,}20860$

$[1s_C\ 1s_C \mid 2s_C\ 2s_N] = 0{,}30520$

$[2s_C\ 2s_C \mid \sigma_C\ 2s_N] = 0{,}23318$

$[1s_C\ 1s_C \mid \sigma_C\ 2s_N] = 0{,}28563$

$[2s_C\ 2s_C \mid 2s_C\ \sigma_N] = -\ 0{,}24739$

$[1s_C\ 1s_C \mid 2s_C\ \sigma_N] = -\ 0{,}30650$

$[\sigma_C\ 2s_C \mid 2s_C\ 2s_N] = 0{,}04547$

$[2s_C\ 2s_C \mid \sigma_C\ \sigma_N] = -\ 0{,}20240$

$[1s_C\ 1s_C \mid \sigma_C\ \sigma_N] = -\ 0{,}25352$

$[\sigma_C\ 2s_C \mid \sigma_C\ 2s_N] = 0{,}08697$

$[2s_C\ \sigma_C \mid 2s_C\ \sigma_N] = -\ 0{,}03632$

$[\sigma_C\ \sigma_C \mid 2s_C\ 2s_N] = 0{,}24734$

$[2s_C\ \sigma_C \mid \sigma_C\ \sigma_N] = 0{,}09262$

$[\sigma_C\ \sigma_C \mid 2s_C\ \sigma_N] = -\ 0{,}24814$

$[\sigma_C\ \sigma_C \mid \sigma_C\ 2s_N] = -\ 0{,}25885$

$[\pi_C\ \pi_C \mid 2s_C\ 2s_N] = 0{,}23408$

$[1s_C\ 1s_C \mid \pi_C\ \pi_N] = 0{,}17676$

$[2s_C\ 2s_C \mid \pi_C\ \pi_N] = 0{,}14866$

$[2s_C\ \sigma_C \mid \pi_C\ \pi_N] = 0{,}02514$

$[\pi_C\ \pi_C \mid \sigma_C\ 2s_N] = 0{,}22903$

$[\pi_C\ \pi_C \mid 2s_C\ \sigma_N] = -\ 0{,}23992$

$[2s_N\ 2s_N \mid 2s_N\ 2s_C] = 0{,}22920$

$[1s_N\ 1s_N \mid 2s_N\ 2s_C] = 0{,}14578$

$[2s_N\ 2s_N \mid \sigma_N\ 2s_C] = -\ 0{,}21402$

$[1s_N\ 1s_N \mid \sigma_N\ 2s_C] = -\ 0{,}25113$

$[2s_N\ 2s_N \mid 2s_N\ \sigma_C] = 0{,}34645$

$[1s_N\ 1s_N \mid 2s_N\ \sigma_C] = 0{,}40363$

$[\sigma_N\ 2s_N \mid 2s_N\ 2s_C] = -\ 0{,}05775$

$[2s_N\ 2s_N \mid \sigma_N\ \sigma_C] = -\ 0{,}19707$

$[1s_N\ 1s_N \mid \sigma_N\ \sigma_C] = -\ 0{,}25353$

$[\sigma_N\ 2s_N \mid \sigma_N\ 2s_C] = 0{,}07502$

$[2s_N\ \sigma_N \mid 2s_N\ \sigma_C] = -\ 0{,}06577$

$[\sigma_N\ \sigma_N \mid 2s_N\ 2s_C] = 0{,}28666$

$[2s_N\ \sigma_N \mid \sigma_N\ \sigma_C] = 0{,}07750$

$[\sigma_N\ \sigma_N \mid 2s_C\ \sigma_N] = 0{,}35924$

$[\sigma_N\ \sigma_N \mid \sigma_N\ 2s_C] = 0{,}24307$

$[\pi_N\ \pi_N \mid 2s_N\ 2s_C] = 0{,}27950$

$[1s_N\ 1s_N \mid \pi_N\ \pi_C] = 0{,}19463$

$[2s_N\ 2s_N \mid \pi_N\ \pi_C] = 0{,}17101$

$[2s_N\ \sigma_N \mid \pi_N\ \pi_C] = -\ 0{,}03127$

$[\pi_N\ \pi_N \mid \sigma_N\ 2s_C] = -\ 0{,}21293$

$[\pi_N\ \pi_N \mid 2s_N\ \sigma_C] = 0{,}25461$

$[1s_H\ 1s_H \mid 1s_H\ 2s_C] = 0{,}30872$

$[1s_H\ 1s_H \mid 1s_H\ \sigma_C] = -\ 0{,}33249$

$[2s_C\ 2s_C \mid 2s_C\ 1s_H] = 0{,}29761$

$[1s_C\ 1s_C \mid 2s_C\ 1s_H] = 0{,}34500$

$[2s_C\ \sigma_C \mid 2s_C\ 1s_H] = -\ 0{,}05316$

$[2s_C\ 2s_C \mid \sigma_C\ 1s_H] = -\ 0{,}23007$

$[1s_C\ 1s_C \mid \sigma_C\ 1s_H] = -\ 0{,}27320$

$[2s_C\ \sigma_C \mid \sigma_C\ 1s_H] = 0{,}09365$

$[\sigma_C\ \sigma_C \mid 2s_C\ 1s_H] = 0{,}31038$

$[\sigma_C\ \sigma_C \mid \sigma_C\ 1s_H] = -\ 0{,}25611$

$[\pi_C\ \pi_C \mid 2s_C\ 1s_H] = 0{,}30032$

$[\pi_C\ \pi_C \mid \sigma_C\ 2s_H] = -\ 0{,}22109$

$[\pi_C\ \sigma_C \mid \pi_C\ 1s_H] = -\ 0{,}01062$

$[\pi_C\ 2s_C \mid \pi_C\ 1s_H] = 0{,}05558$

$[\sigma_C\ \sigma_C \mid \sigma_C\ \sigma_N] = -\ 0{,}21130$

$[\pi_C\ \pi_C \mid \sigma_C\ \sigma_N] = -\ 0{,}18412$

$[\sigma_C\ \sigma_C \mid \pi_C\ \pi_N] = 0{,}21071$

$[\pi_C\ \pi_C \mid \pi_C\ \pi_N] = 0{,}21795$

$[\pi_C\ \pi_C \mid \pi'_C\ \pi'_N] = 0{,}19903$

$[\pi_C\ 2s_C \mid \pi_C\ 2s_N] = 0{,}03620$

$[2s_C\ \pi_C \mid 2s_C\ \pi_N] = 0{,}02818$

$[\pi_C\ 2s_C \mid \pi_C\ \sigma_N] = -\ 0{,}04738$

$[2s_C\ \pi_C \mid \sigma_C\ \pi_N] = 0{,}02348$

$[\pi_C\ \sigma_C \mid \pi_C\ 2s_N] = 0{,}00798$

$[\sigma_C\ \pi_C \mid 2s_C\ \pi_N] = 0{,}00992$

$[\pi_C\ \sigma_C \mid \pi_C\ \sigma_N] = -\ 0{,}00773$

$[\sigma_C\ \pi_C \mid \sigma_C\ \pi_N] = 0{,}01358$

$[\pi_C\ \pi'_C \mid \pi_C\ \pi'_N] = 0{,}00608$

$[\sigma_N\ \sigma_N \mid \sigma_N\ \sigma_C] = -\ 0{,}21873$

$[\pi_N\ \pi_N \mid \sigma_N\ \sigma_C] = -\ 0{,}18847$

$[\sigma_N\ \sigma_N \mid \pi_N\ \pi_C] = -\ 0{,}12566$

$[\pi_N\ \pi_N \mid \pi_N\ \pi_C] = 0{,}12812$

$[\pi_N\ \pi_N \mid \pi'_N\ \pi'_C] = 0{,}11786$

$[\pi_N\ 2s_N \mid \pi_N\ 2s_C] = 0{,}05757$

$[2s_N\ \pi_N \mid 2s_N\ \pi_C] = 0{,}04848$

$[\pi_N\ 2s_N \mid \pi_N\ \sigma_C] = 0{,}09026$

$[2s_N\ \pi_N \mid \sigma_N\ \pi_C] = -\ 0{,}04229$

$[\pi_N\ \sigma_N \mid \pi_N\ 2s_C] = -\ 0{,}01496$

$[\sigma_N\ \pi_N \mid 2s_N\ \pi_C] = -\ 0{,}01767$

$[\pi_N\ \sigma_N \mid \pi_N\ \sigma_C] = -\ 0{,}01957$

$[\sigma_N\ \pi_N \mid \sigma_N\ \sigma_C] = 0{,}02378$

$[\pi_N\ \pi'_N \mid \pi_N\ \pi'_C = 0{,}00943$

Intégrales d'échange.

$[1s_H\ 2s_C \mid 1s_H\ 2s_C] = 0{,}18728$

$[1s_H\ \sigma_C \mid 1s_H\ \sigma_C] = 0{,}19248$

$[1s_H\ \sigma_C \mid 1s_H\ 2s_C] = -\ 0{,}17510$

$[1s_H\ \pi_C \mid 1s_H\ \pi_C] = 0{,}02837$

$[2s_C\ 2s_N \mid 2s_C\ 2s_N] = 0{,}13068$

$[2s_C\ \sigma_N \mid 2s_C\ 2s_N] = -\ 0{,}12600$

$[2s_N\ \sigma_C \mid 2s_N\ 2s_C] = 0{,}15793$

$[\sigma_C\ \sigma_N \mid 2s_C\ 2s_N] = -\ 0{,}11962$

$[2s_C\ \sigma_N \mid \sigma_C\ 2s_N] = -\ 0{,}13837$

$[2s_C\ \sigma_N \mid 2s_C\ \sigma_N] = 0{,}13622$

$[2s_N\ \sigma_C \mid 2s_N\ \sigma_C] = 0{,}21095$

$[\sigma_C\ \sigma_N \mid \sigma_C\ 2s_N] = -\ 0{,}14691$

$[\sigma_N\ \sigma_C \mid \sigma_N\ 2s_C] = 0{,}12232$

$[\pi_C\ \pi_N \mid 2s_C\ 2s_N] = 0{,}08144$

$[2s_C\ \pi_N \mid \pi_C\ 2s_N] = 0{,}21356$

$[2s_C\ \pi_N \mid 2s_C\ \pi_N] = 0{,}01982$

$[\pi_C\ \pi_N \mid \sigma_C\ 2s_N] = 0{,}09613$

$[\pi_N\ \pi_C \mid \sigma_N\ 2s_C] = -\ 0{,}07635$

$[\sigma_C\ \pi_N \mid \pi_C\ 2s_N] = 0{,}01941$

$[2s_C\ \pi_N \mid \sigma_C\ \pi_N] = 0{,}02350$

$[\sigma_C\ \sigma_N \mid \sigma_C\ \sigma_N] = 0{,}13368$

$[\sigma_C\ \pi_N \mid \pi_C\ \sigma_N] = -\ 0{,}01922$

$[\sigma_C\ \pi_N \mid \sigma_C\ \pi_N] = 0{,}02940$

$[\pi_C\ \pi_N \mid \sigma_C\ \sigma_N] = -\ 0{,}06888$

$[\pi'_C\ \pi_N \mid \pi_C\ \pi'_N] = 0{,}00297$

$[\pi_C\ \pi_N \mid \pi_C\ \pi_N] = 0{,}05617$

$[\pi_C\ \pi_N \mid \pi'_C\ \pi'_N] = 0{,}05028$

$[\sigma_N\ \pi_C \mid \pi_N\ 2s_C] = -\ 0{,}01948$

$[2s_N\ \pi_C \mid \sigma_N\ \pi_C] = -\ 0{,}02372$

$[\sigma_N\ \pi_C \mid \sigma_N\ \pi_C] = 0{,}02953$

$[\sigma_N\ \pi_C \mid \pi_N\ \sigma_C] = -\ 0{,}01930$

$[\pi'_N\ \pi_C \mid \pi_N\ \pi'_C] = 0{,}00299$

BIBLIOGRAPHIE

(1) J. W. Simmon, W. E. Anderson, W. Gordy. — *Phys Rev.*, 1950, **77**, 77.
A. N. Jr. Nethercot, J. A. Klein, C. H. Townes. — *Phys. Rev.*, 1952, **86**, 798 L.

(2) C. C. J. Roothaan. — *Rev. Mod. Phys.*, 1950, **23**, 69.

(3) W. E. Duncanson et C. A. Coulson. — *Proc. Roy. Soc. Edin.*, 1944, **62**, 37.

(4) C. C. J. Roothaan. *J. Chem. Phys.*, 1951, **19**, 1445.

(5) M. P. Barnett et C. A. Coulson. — *Trans. Roy. Soc.* (London), 1951, **A 243**, 221.

(6) J. F. Mulligan. — *J. Chem. Phys.*, 1951, **19**, 347.

(7) R. O. Brennan et J. F. Mulligan. — *J. Chem. Phys.*, 1952, **20**, 1635.

(8) T. Murai et G. Araki. — *Prog. Theor. Phys.*, 1952, **8**, 615.

(9) H. J. Kopineck. — *Z. Naturforsch.*, 1950, **5a**, 420 ; 1951, **6a**, 177 ; 1952, **7a**, 785.

(1) Kotani, Amemiya et Simose. — *Proc. Phys. Math. Soc. Japan*, 1940, **22**

OBSERVATIONS SUR LA RÉACTION DE RÉDUCTION CATALYSÉE DE L'OXYDE DE CARBONE PAR L'HYDROGÈNE

par Mme M. CORVAL et M. R. VIALLARD

Laboratoire de Chimie Physique de la Faculté des Sciences de Paris, Service d'Isotopes

Manuscrit reçu le 11-9-54

Dans un précédent mémoire (1), nous avons publié les résultats relatifs à la production du méthanol-$[D_4]$ par réduction catalysée de l'oxyde de carbone par l'hydrogène lourd, pour des pressions inférieures ou égales à 4 Kg/cm². On sait d'autre part calculer la pression partielle du méthanol pour la réaction d'équilibre homogène : $2H_2 + CO \leftrightarrows CH_3OH$.

Si l'on compare les variations en fonction de la pression, d'une part de la production horaire, d'autre part de la pression partielle du méthanol dans la phase gazeuse pour l'équilibre $CD_3OD \leftrightarrows CO + 2D_2$, on remarque qu'elles suivent des lois nettement différentes (fig. 1).

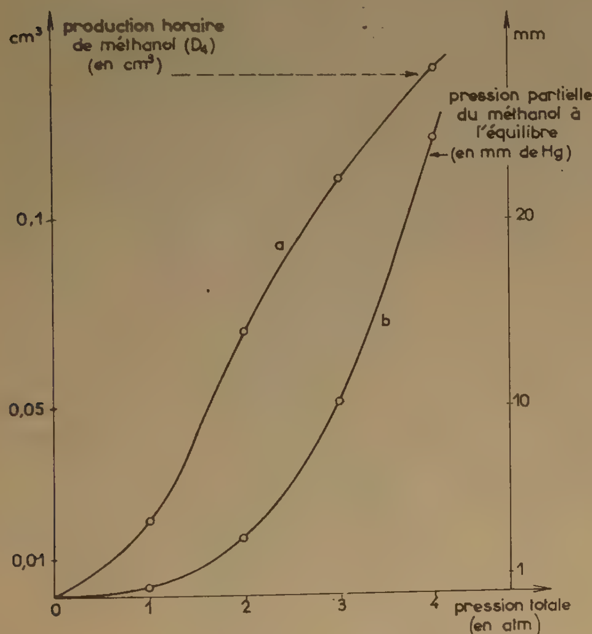


Fig. 1.

Ce fait montre que pour une masse de gaz donnée la progression de la réaction $2D_2 + CO \rightarrow CD_3OD$ dépend beaucoup plus des équilibres sur le catalyseur que de l'équilibre théorique calculé pour la phase gazeuse.

Différents auteurs ont étudié l'hydrogénation catalytique de l'oxyde de carbone sur le nickel et le carbonate de nickel en cherchant à rattacher la vitesse de réduction de l'oxyde de carbone par l'hydrogène à l'adsorption des réactifs à la surface du catalyseur. JUNGERS, COUSSEMANT et LUYTEN (2,3) ont pensé en particulier que la synthèse de l'alcool méthylique, qui résulte de processus bimoléculaires, doit avoir une vitesse maximum lorsque les réactifs sont adsorbés en quantités équimoléculaires sur la surface du catalyseur, qui constitue le milieu où se passe en fait la réaction.

Si b_{CO} et b_{H_2} sont les coefficients d'adsorption, p_{CO} et p_{H_2} les pressions partielles des deux réactifs, le maximum de vitesse correspond à p_{CO} et p_{H_2} telles que :

$$b_{CO} \times p_{CO} \simeq b_{H_2} \times p_{H_2} \qquad (1)$$

Comme :

$$b_{CO} \simeq 50\ b_{H_2},\quad b_{D_2} \simeq 1{,}5\ b_{H_2}$$

et par suite $b_{CO} \simeq 33\ b_{D_2}$, il doit en résulter que sur nickel la vitesse de réaction doit être maximum pour :

$$\frac{p_{CO}}{p_{D_2}} \simeq \frac{1}{33}$$

uniquement parce que CO est beaucoup plus adsorbé que D_2.

D'après TAYLOR et KISTIAKOWSKY (5), sur catalyseur ZnO :

$$b_{CO} \simeq 2\ b_{H_2}$$

Dans ce cas, le maximum de vitesse doit s'observer pour :

$$\frac{p_{CO}}{p_{D_2}} \simeq \frac{1}{2}$$

c'est-à-dire pour le mélange stoechiométrique.

Dans le cas du mélange ZnO, Cr_2O_3, les mêmes auteurs trouvent :

$$b_{CO} \simeq b_{H_2}$$

avec vitesse maximum de réaction pour :

$$\frac{p_{CO}}{p_{D_2}} \simeq 1$$

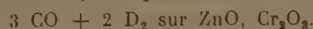
correspondant au mélange $CO + H_2$.

Si l'on admet que pour ces catalyseurs également :

$$b_{D_2} \simeq 1{,}5 \; b_{H_2}$$

le maximum de vitesse s'observerait pour :


$3\,CO + 4\,D_2$ sur ZnO


$3\,CO + 2\,D_2$ sur ZnO, Cr_2O_3.

Il est intéressant de vérifier s'il n'est pas possible de relier dans une certaine mesure ces conceptions aux observations relatives à la production du méthanol pour différents mélanges à différentes pressions.

Les courbes de la figure 2 font connaître en unités arbitraires la production de méthanol en fonction du temps pour le catalyseur utilisé (Cu : 50, Zn : 25, Cr : 5,6) en partant d'une pression de 4 atm. et pour les mélanges $2D_2 + CO$, $D_2 + CO$, $3D_2 + CO$.

Sous 4 atmosphères les productions horaires de méthanol sont :

0,21 *cc* pour $D_2 + CO$
0,14 *cc* pour $2D_2 + CO$
0,10 *cc* pour $3D_2 + CO$.

Bien entendu, pour les mélanges dont la composition est initialement, sous 4 atmosphères, $D_2 + CO$ et $3D_2 + CO$, les proportions des deux réactifs varient lorsque la réaction progresse.

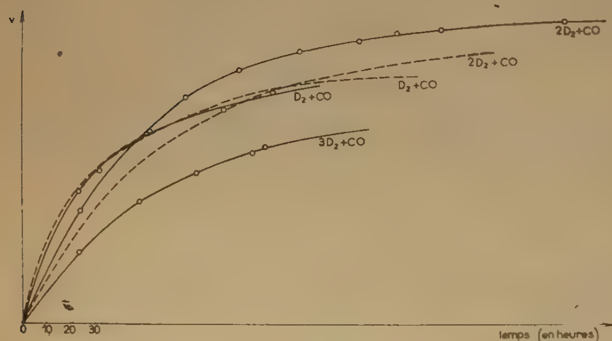


Fig. 2.

Les variations de la vitesse de réaction en fonction de la pression sont données sur les courbes de la figure 3.

Les courbes de la figure 4 représentent les variations de la vitesse de consommation des réactifs en fonction de la composition, à diverses pressions. Elles font apparaître le maximum de vitesse de réaction pour un mélange renfermant, d'après une série de déterminations, 55 % de deutérium, d'après

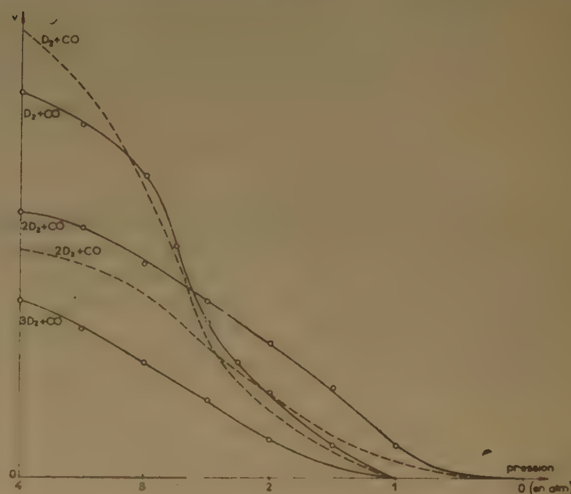


Fig. 3.

une autre série 53,5 %. Comme les expériences sont, en fait, assez difficilement reproductibles par suite de l'évolution du catalyseur et comme, d'autre part, il existe quelque incertitude sur l'importance des

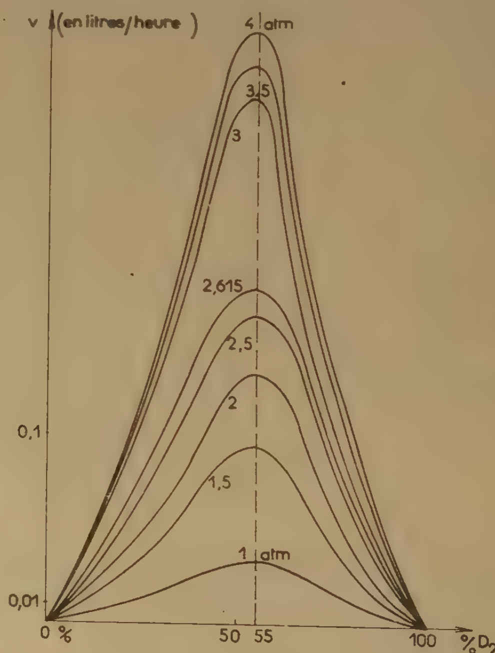


Fig. 4.

erreurs apportées par les réactions parasites (formation de CO_2, D_2O, CD_4 en faibles quantités) on peut considérer que le mélange optimum est sensiblement tel que :

$$\frac{p_{D_2}}{p_{CO}} \simeq 1$$

ce qui entraînerait d'après (1) :

$$b_{CO} \simeq b_{D_2}$$

pour le catalyseur employé.

Pour les mélanges H_2,CO, la composition optimum serait pour le même catalyseur et dans l'hypothèse précédente ($b_{D_2} \simeq 1{,}5 b_{H_2}$, soit $b_{CO} \simeq 1{,}5\ b_{H_2}$) $3H_2 + 2CO$.

Audibert, étudiant l'intoxication des catalyseurs à méthanol, attribuée à des réactions parasites, conclut que sous 150 atm. la vitesse d'intoxication dépend de la concentration en oxyde de carbone dans l'atmosphère du volume catalytique [6], l'effet, commun à tous les catalyseurs, étant surtout sensible pour ceux qui renferment du cuivre ; mais tandis que pour ceux-ci l'intoxication est rapide avec le mélange $CO + H_2$, elle n'a pas lieu pour le mélange $CO + 5H_2$. Pour cette raison l'auteur conseille d'employer les mélanges $CO + 5H_2$ pour les catalyseurs à base de cuivre et $CO + 2H_2$ pour les catalyseurs à base de ZnO.

Aux faibles pressions auxquelles nous avons travaillé aucun effet de ce genre ne s'est manifesté avec le catalyseur que nous avons utilisé. Sans doute les quantités de méthanol produites sont-elles particulièrement faibles ; néanmoins nos expériences se sont poursuivies parfois pendant plusieurs semaines sans repos ou sans régénération du catalyseur. Cependant l'allure de la courbe (1*a*) suggère un effet de saturation du catalyseur vers les pressions plus élevées. Au cas où il y aurait saturation préférentielle par l'un ou l'autre des réactifs, un tel effet se traduirait par un déplacement du maximum des isobares avec la pression. Cette observation pourrait se relier à celle d'Audibert sur l'intoxication des catalyseurs à méthanol.

En fait, les conditions de nos expériences ne nous ont pas permis de déterminer avec une précision suffisante la composition des mélanges réactionnels donnant une vitesse de réaction maximum aux diverses pressions (c'est-à-dire l'abscisse des maxima sur la figure 4). Dans l'intervalle limité de pression où nous avons travaillé, ces maxima ne semblent pas se déplacer avec la pression.

Pour tirer des conclusions valables de ce point de vue il serait nécessaire de réaliser en premier lieu un certain nombre de conditions qui n'étaient pas satisfaites dans nos expériences :
— d'abord, la vitesse de circulation du mélange réactionnel sur le catalyseur ne devrait pas présenter de variations sensibles pendant une série de mesures ;
— ensuite, il serait nécessaire que le catalyseur ne manifeste pas de modification d'une série d'expériences à une autre, et pour cela des précautions devraient être prises pour qu'aussi bien le méthanol que les produits de réactions parasites éventuelles ne puissent se trouver en présence du catalyseur, dans d'autres conditions que celles de leur formation ;
— enfin, il serait nécessaire que les rendements réels en méthanol soient calculés compte tenu de l'importance des réactions en compétition.

Il faudrait en second lieu effectuer les expériences dans un domaine de pression assez large pour permettre de relier les expériences de laboratoire aux données de la pratique industrielle.

BIBLIOGRAPHIE

(1) M. Corval, R. Viallard. — *Bull. Soc. Chim.*, (1954), 484.
(2) J. C. Jungers, F. Coussemant. — *J. Chim. Phys.*, (1950), **47**, 139.
(3) L. Luyten, J. C. Jungers. — *Bull. Soc. Chim. Belges* (1945), **54**, 303.
(4) J. Nicolaï, R. Martin, J. C. Jungers. — *Bull. Soc. Chim. Belges* (1948), **57**, 618.
(5) H. S. Taylor, G. B. Kistiakowsky. — *J. Am. Chem. Soc.*, (1927) **49**, 2468.
(6) E. Audibert. — *Ann. Comb. liqu.*, (1933) **8**, 802.

ÉLECTROLUMINESCENCE ORGANIQUE ET PHOSPHORESCENCE

par ANDRÉ BERNANOSE et FANNY MICHON
(Faculté de Pharmacie de Nancy.)

Manuscrit reçu le 1-9-54

Nous avons déjà montré dans quelles conditions on peut obtenir une émission de lumière en soumettant des pellicules cellulosiques préalablement imprégnées de composés fluorescents, à l'action de champs électriques alternatifs (1).

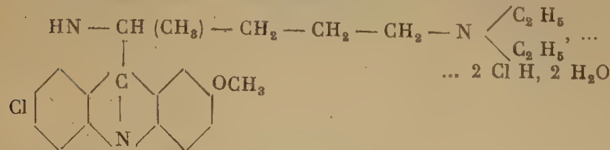
Pour que le phénomène apparaisse il faut que les pellicules soient parfaitement desséchées et vraisemblablement débarassées des traces d'oxygène. Ce sont là en même temps les conditions pour que ces pellicules luminescentes puissent présenter de la phosphorescence. Mais il est évident aussi que la condition de dessication est indispensable pour obtenir des champs électriques réels intenses à l'intérieur du milieu. DESTRIAU (2) a indiqué la formule suivante pour les cellules électroluminescentes :

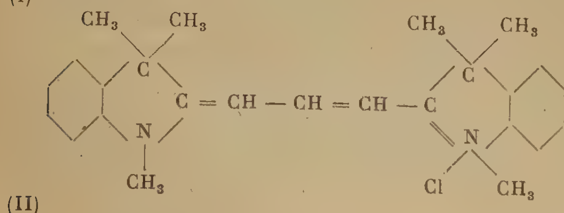
$$\mathcal{H} \quad \frac{H}{\sqrt{1 + \left(\frac{4\pi}{K\rho\omega}\right)^2}}$$

où $\mathcal{H}$ est le champs réel, H le champ appliqué, K et ρ respectivement la constante diélectrique et la résistivité du milieu, et ω la pulsation.

Il importait donc de savoir si la propriété de phosphorescence (dont le mécanisme suppose le passage transitoire par un état triplet), conditionnait ou non l'aptitude à l'électroluminescence.

L'occasion de faire les essais correspondants, nous a été fournie par deux substances douées de fluorescence, mais qui ne s'étaient pas prêtées à la confection de papiers phosphorescents, ni par simple dessication à l'étuve, ni même par le procédé chimique, que nous avons décrit précédemment (3) la quinacrine (I) et l'astraphloxine F.F. (II) :





Ces deux corps ont été choisis pour les raisons suivantes : la quinacrine est très fluorescente, comme tous les composés acridiniques dont nous nous sommes servis jusqu'à maintenant dans nos études sur l'électroluminescence, mais il est probable que la substitution sur le carbone central doit être la cause de la disparition de la phosphorescence ; l'astraphloxine, nettement moins fluorescente, appartient à la catégorie des cyanines, substances dont les propriétés physiques ont fait l'objet de nombreux travaux et que nous nous proposons d'étudier du point de vue électroluminescence en fonction de la structure chimique.

Nous avons pu obtenir à partir de ces deux colorants, avec du papier très mince, des pellicules douées de fluorescence, verte pour (I) et rougeâtre pour (II), ne présentant certainement pas de phosphorescence supérieure à 1/200 *s*. Dans les deux cas nous avons pu obtenir des émissions en électroluminescence représentées par la figure 1. On y remarquera un seuil assez élevé pour la cyanine avec une émission beaucoup plus faible, les cellules étant très semblables comme construction.

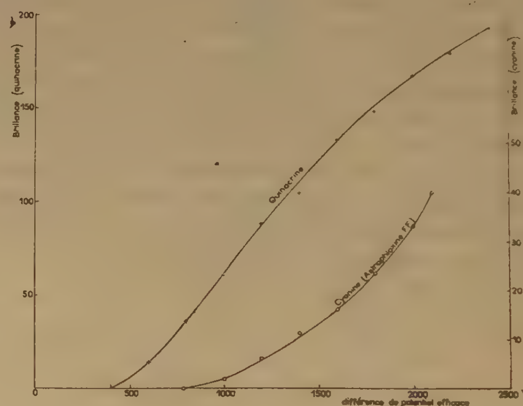


Fig. 1. — Action de la tension efficace appliquée sur l'émission.

La figure 2 donne une idée de la distribution spectrale de l'énergie, les spectres étant déterminés approximativement par l'emploi d'un jeu d'écrans interférentiels, suivant la méthode déjà employée.

On a tracé en traits interrompus les courbes données par l'expérience et en traits pleins les courbes des énergies d'émission compte tenu de la courbe de sensibilité du photomultiplicateur.

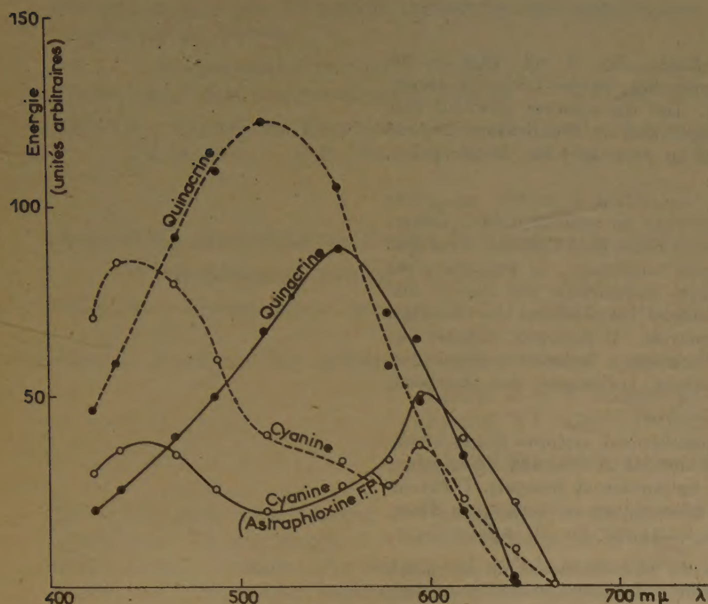


Fig. 2.
Distribution spectrale de l'énergie dans l'émission électroluminescente.

A la différence des cellules à pellicules phosphorescentes, une insolation prolongée n'apporte pas d'amélioration de la sensibilité en électroluminescence ce qui paraît assez naturel, si l'on admet que celle-ci a surtout pour effet d'éliminer les traces d'oxygène, inhibitrices de la phosphorescence, mais peu actives sur la fluorescence. Par contre, la quinacrine a donné lieu aussi à une certaine électrophotoluminescence, mais dont la valeur initiale ne correspondait guère qu'à 4 fois l'électroluminescence normale. En outre, par insolation prolongée, il y a diminution nette de l'électroluminescence normale.

Conclusions. — Ces premières expériences montrent sur les 2 exemples choisis que les pellicules cellulosiques peuvent devenir électroluminescentes à la seule condition d'être parfaitement sèches et rendues fluorescentes, mais que la phosphorescence n'est pas une condition indispensable, ce qui élargit d'autant le champ des recherches.

Nous tenons à remercier ici M. le Professeur H. Wahl qui a bien voulu mettre à notre disposition de l'astraphloxine F.F. de sa préparation, ainsi que la Société SPECIA, qui nous a fait don de quinacrine.

BIBLIOGRAPHIE

(1) A. Bernanose, M. Comte et P. Vouaux. — *J. Chim. Phys.*, 1953, **50**, 64 ; A. Bernanose et P. Vouaux. — *J. Chim. Phys.*, 1953, **50**, 261 ; A. Bernanose et P. Vouaux. — *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1953, **20**, 962 ; A. Bernanose. — *Conférence on Luminescence*, Cambridge, 1954 *(Brit. J. Applied. Phys)*. à paraître ; A. Bernanose et G. Marquet. — *J. Chim. Phys.*, 1954, **51**, 255.

(2) G. Destriau. — *Phil. Mag.*, 1947 (7), **38**, 700.

(3) A. Bernanose, M. Comte et P. Vouaux. — *J. Chim. Phys.*, sous presses.

BIBLIOGRAPHIE

P. Reboux, *Phénomènes de fluidisation.* 1 vol. 22,5 × 28, 165 pages, 105 figures, 11 planches, Berger-Levrault, imprimeur-éditeur, Nancy, 1954. Des exemplaires peuvent être obtenus sur demande à l'Association de Fluidisation, 28, rue Saint-Dominique, Paris (7e), au prix de 1.800 francs pièce.

Le procédé de fluidisation, consistant à mettre un solide pulvérulent en suspension dense dans un courant fluide, connaît à l'heure actuelle une faveur sans cesse grandissante. Bien que le principe en soit connu depuis longtemps, ce procédé n'est réellement entré dans la pratique industrielle que depuis une quinzaine d'années à peine, dans les installations de craquage catalytique de l'industrie du pétrole ; il intéresse aujourd'hui tous les grands secteurs de l'économie : industries chimiques, sidérurgie, métallurgie non ferreuse, traitement des charbons, des combustibles gazeux, etc...

L'ouvrage a nécessité le dépouillement critique d'une abondante bibliographie, constituée surtout de travaux américains, mais aussi allemands, anglais, hollandais et français. L'auteur s'est attaché à dégager les lois mécaniques et thermiques d'une couche en fluidisation, indépendamment de ses applications.

Après une brève description du phénomène et de ses principaux aspects et un court résumé des applications possibles, l'étude comprend quatre parties :

I. Conditions de mise en fluidisation. Pertes de charge en couche fixe ; vitesse minimum de fluidisation ; vitesse maximum ; vitesse limite des particules, apparition du « bouillonnage ».

II. Propriétés des couches fluidisées. Relation entre la densité de la couche et la vitesse du courant gazeux ; viscosité apparente ; qualité de fluidisation ; mouvement des solides et des gaz ; essai de théorie statistique.

III. Problèmes de transport et d'érosion. Comparaison entre le transport pneumatique classique et le transport en couche fluidisée ; rendement d'une opération de transport ; transport horizontal. Usure de l'appareillage ; érosion des particules.

IV. Phénomènes thermiques. Echanges internes : calcul du temps d'échauffement des particules, applications aux échangeurs de chaleur fluide-solide. Echanges avec le milieu extérieur ; considérations théoriques, lois empiriques.

Les théories habituelles, ainsi que la plupart des données expérimentales, se rapportent à des couches constituées de grains sphériques de diamètre homogène, mais l'auteur s'est attaché à généraliser les résultats aux grains difformes, voire même très poreux, ainsi qu'aux couches constituées par des grains de diamètres très différents.

Pour familiariser le lecteur avec ce phénomène relativement mal connu, de nombreux exemples numériques ont été traités donnant, pour des matériaux usuels, les pertes de charge en couche fixe, les vitesses extrêmes permettant la fluidisation, les coefficients de transfert de chaleur, et toutes autres données utiles à la connaissance des phénomènes de mise en fluidisation des solides pulvérulents.

Le Gérant : M. CHATELET

Imprimerie Jacques et Demontrond, Besançon, France

EDITIONS DU
CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

I. PUBLICATIONS PÉRIODIQUES

Bulletin Analytique, 1re partie mensuelle (Mathématiques, Astronomie, Physique, Chimie, Science de l'Ingénieur, Science de la Terre).

Abonnement annuel : France........... 5.000 frs — Etranger........... 6.000 frs
Abonnement aux tirages à part : France..... 875-2.750 frs — Etranger..... 1.125-3.125 frs (suivant section)

VENTE : Centre de Documentation du Centre National de la Recherche Scientifique, 16, rue Pierre-Curie, Paris (Ve). C.C.P. Paris 9131-62. Téléphone : DANton 87-20.

Journal des Recherches du Centre National de la Recherche Scientifique, publication trimestrielle.

Abonnement annuel : France........... 1.200 frs — Etranger........... 1.500 frs

VENTE : Laboratoires de Bellevue, 1, place Aristide-Briand, Bellevue (Seine-et-Oise).

Groupe Français des Argiles, comptes rendus annuels des réunions d'études.

Tomes I à V ronéotypés .... 250 frs (prix du tome).
Tomes VI (1954) imprimé .... 400 frs

II. PUBLICATIONS NON PÉRIODIQUES

Mlle Cauchois : *Les spectres de rayons X et la structure électronique de la matière*	300 frs
Francon : *Le microscope à contraste de phase et le microscope interférentiel*	1.000 frs
Freymann : *Spectre infra-rouge et structure moléculaire*	200 frs
Surugue : *Techniques générales du Laboratoire de Physique.* Tome I (1re édition épuisée ; une 2e édition est en préparation)	
Tome II broché	1.800 frs
cartonné	2.000 frs
Tome III broché	2.700 frs
cartonné	3.000 frs
Terroine : *La synthèse protéique*	3.200 frs
Vacher : *Techniques physiques de microanalyse biochimique*	400 frs

III. COLLOQUES INTERNATIONAUX

II.	Hauts polymères	400 frs
III.	Spectres moléculaires	750 frs
V.	Echanges isotopiques et structure moléculaire	700 frs
XX.	La combustion du carbone	1.800 frs
XXXVII.	Les machines à calculer et la pensée humaine	2.000 frs
XXXVIII.	Particules fondamentales et noyaux	1.800 frs
XXXIX.	Electrolyse	1.500 frs
LIII.	Etudes des molécules d'eau dans les solides par les ondes électromagnétiques	1.800 frs
LIV.	Rôle du cortège électronique dans les phénomènes radioactifs..........	en préparation
LVI.	La Chimie et la Physiochimie des réactions d'hydroxycarbonylation et de chloralcarbonylation.................	en préparation

IV. COLLOQUES NATIONAUX

II.	Atomes et molécules pour études radioélectriques	300 frs
XI.	La structure chimique des protéines	500 frs
X.	La chimie des hautes températures.................	en préparation

V. LES LABORATOIRES DU CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

Centre d'Etudes de Chimie Métallurgique	600 frs
Le Laboratoire souterrain de Moulis	230 frs

VENTE : Service des Publications du Centre National de la Recherche Scientifique, 45, rue d'Ulm, Paris (Ve). C.C.P. : Paris 9061-11. Téléphone : ODÉon 81-95.

SOCIÉTÉ DE CHIMIE PHYSIQUE

Reconnue d'Utilité Publique par décret du 9 Août 1937

BULLETIN D'ADHÉSION

à renvoyer au Secrétaire Général, G. EMSCHWILLER
Ecole supérieure de Physique et de Chimie, 10, rue Vauquelin, Paris-Ve

---

Je demande mon admission au titre de Membre de la Société de Chimie Physique, avec abonnement au Journal de Chimie Physique

Nom du Demandeur : ....

Prénom : ....

Titres ou Profession : ....

....

Adresse : ....

A .... *le,* 19

MM. ....

consentent à présenter ma candidature.

Signature du demandeur : ....

Signature des parrains : ....

....